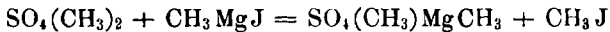


74. J. Houben: Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat.

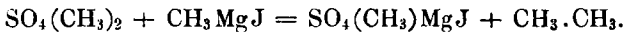
(Eingegangen am 21. Januar 1904.)

Die letzte Notiz von Werner¹⁾ über Synthesen von Kohlenwasserstoffen mittels Methylsulfat veranlasst mich, nunmehr genauer auf meine Arbeiten einzugehen. Briefliche Erörterungen mit Hrn. Werner haben dies bis heute verzögert.

Schon am Ende des Wintersemesters 1901 versuchte ich, das Methylsulfat in eine magnesiumorganische Verbindung überzuführen, und waudte hierbei das Magnesium auch in Lösung als Methylmagnesiumjodid an, das mit dem Sulfat heftig reagierte. Da die vorübergehend in Betracht gezogene Umsetzung



schon an sich unwahrscheinlich war, zudem die Bildung von Jodmethyl veranlassen musste, Letzteres aber durch frisch zugesetztes Magnesium nicht nachgewiesen werden konnte, schien eine andere Erklärung der Reaction richtiger:



Damit war ich bei den in Rede stehenden Kohlenwasserstoffsynthesen angelangt und begann bereits im April 1902 gemeinschaftlich mit Hrn. W. Zacharias die Untersuchung der Einwirkung von Methylsulfat auf Isoamylmagnesium-Bromid und -Chlorid. Dies führte uns im Mai desselben Jahres zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkt des Isohexans, dessen Elementaranalyse allerdings nicht befriedigte. Dagegen gelangte ich durch Umsetzung von Methylsulfat mit Phenylmagnesiumbromid zu einem Kohlenwasserstoff von allen Eigenschaften des Toluols, dessen Elementaranalyse genau stimmende Zahlen lieferte. Ebenso wurde bereits vor August 1902 das *p*-Xylol synthetisirt und durch verschiedene Eigenschaften charakterisirt, allerdings noch nicht analysirt. Ehe Hr. Werner seine Untersuchung begann, hatte ich also bereits verschiedene Resultate erhalten, die den Verlauf der Reaction zweifellos machten. Ich übertrug dieselbe alsdann vom Methylsulfat auch auf die Ester der Halogenwasserstoffsäuren.

Hrn. Zilkens machte ich sofort bei seiner Erwähnung der unter Hrn. Werner's Leitung ausgeführten Synthesen mit dem Nachdruck auf meine Arbeiten aufmerksam, den ich zur Wahrung meiner Priorität für genügend hielt, unterliess es daher, Hrn. Werner noch zu

¹⁾ Diese Berichte 36, 3618 [1903].

schreiben. Aus demselben Grunde habe ich die auf den Gegenstand bezügliche Veröffentlichung¹⁾ nicht so beschleunigt, wie ich es gethan hätte, wenn die Priorität mir nicht gesichert erschienen wäre.

Wenn ich auf die Mittheilung von Werner und Zilkens²⁾ hin meine Ansprüche nicht betonte, so lag dies an der geringen Bedeutung, die ich der ganzen, höchstens eine Methylierung und Aethylierung gestattenden Methode beimaass und einer Prioritätsstreiterei für unwerth hielt, wie solches aus der Fassung der einleitenden Sätze meiner Mittheilung wohl zur Genüge hervorgeht.

Da die letzte Notiz von Werner mich indessen in ein falsches Licht setzen könnte, fühle ich mich bewogen, die mir auf dem Gebiete der Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels Methylsulfat zustehende Priorität etwas mehr zu beleuchten.

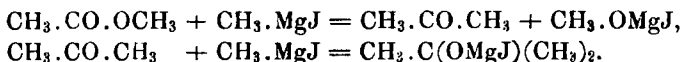
Die nach Werner etwa aus meiner Veröffentlichung herauszu-lesende Annahme, als habe sich dieser Forscher wissentlich über meine Ansprüche hinweggesetzt, hat mir übrigens stets fern gelegen.

Aachen, Technische Hochschule.

75. J. Houben: Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone. I.

(Eingegangen 21. Januar 1904: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Säureester entstehen entweder Derivate tertiärer Alkohole oder Kohlenwasserstoffe, die sich durch Annahme einer Wasserabspaltung von den betreffenden Alkoholen ableiten lassen³⁾. Nach dem, was man über die Reactionen von Zinkalkylen mit Säure-Chloriden, -Anhydriden und in einigen Fällen auch -Estern weiss, verläuft die Umsetzung von Magnesiumalkylen mit Estern in zwei Phasen, wenn auch so rasch, dass sich das Zwischenproduct nicht wie bei der Freund'schen Ketonsynthese fassen lässt⁴⁾. Wahrscheinlich geben folgende Gleichungen den Verlauf der Reaction zwischen Essigester z. B. und Methylmagnesiumjodid wieder:



¹⁾ Diese Berichte 36, 3083 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 2116 [1903].

³⁾ Grignard, Ann. chim. phys. [7] 24, 473.

⁴⁾ Vergl. Grignard, Revue générale des sciences pures et appliquées 14, No. 20, 1046.