

226. Felix B. Ahrens und Adölf Stapler:
Die Grignard'sche Reaction bei Dihalogeniden.

(Aus dem landwirthsch.-technolog. Institut der Universität Breslau.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Gelegentlich der vorjährigen Naturforscher-Versammlung in Breslau machte Felix B. Ahrens in der Abtheilung für angewandte Chemie die Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, aus einem Benzolvorlauf bedeutende Mengen eines Butylens und eines Amylens zu isoliren, welche inzwischen durch ihre Chlor- und Brom-Additionsproducte etc. als Aethyl-äthylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, und Trimethyl-äthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, identificirt worden sind. Die Dihalogenide dieser Kohlenwasserstoffe gaben den Anstoss zu der vorliegenden Arbeit, deren bisherige Resultate wir veröffentlichen, um uns die ungestörte weitere Ausarbeitung dieser Reaction zu sichern.

Ein Versuch, Magnesium in einer absolut-ätherischen Lösung von Trimethyläthylenbromid aufzulösen, gelang; da bei der weiteren Verarbeitung des Productes indessen unerwartete Erscheinungen auftraten, wurde zunächst der Reactionsverlauf an dem einfacheren Aethylenbromid studirt. Es schien das zunächst nicht sehr aussichtsvoll, nachdem Grignard und Tissier¹⁾ bei der Einwirkung von Magnesium auf eine ätherische Lösung von Aethylenbromid lediglich Aethylen und Magnesiumbromid erhalten hatten. Wir können feststellen, dass unter gewissen, für uns aber noch nicht feststehenden Verhältnissen die Reaction thatsächlich den erwähnten Verlauf nimmt; wir haben bei einem Versuch einen grossen, prächtigen Krystall von Brommagnesium — freilich als Nebenproduct — erhalten und konnten auch die Anwesenheit dieses Bromids in unseren Reactionsproducten mehrfach durch nicht mit der Rechnung in Einklang stehende Analysen erweisen; indessen erhielten wir stets, ob wir in der Kältemischung oder bei Siedetemperatur arbeiteten, eine Organomagnesiumverbindung in prachtvollen, durchsichtigen Krystallen.

Es wurde z. B. folgendermaassen gearbeitet: 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid wurde in der doppelten Menge trockenem Aether gelöst und 1 Mol.-Gew. Magnesiumband zugegeben; ein langer aufsteigender Kühler war mit dem Kolben verbunden. Bei gewöhnlicher Temperatur setzte die Reaction nach kurzer Zeit stümmisch ein, in der Kältemischung verlief sie ruhig. Zur Beendigung der Umäetzung wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich als Reactionsproduct etwas

¹⁾ Compt. rend. 132, 836 [1901].

graue, durchsichtige Krystalle ab, die sorgfältig mit absolutem Aether gewaschen und darauf sofort durch Ueberleiten von durchaus trockner Luft von Aether befreit wurden. Bleiben die mit Aether gewaschenen Krystalle an der Luft liegen, so condensirt sich beim Verdunsten des anhaftenden Aethers auf ihnen Wasser, welches zersetzend auf die Verbindung wirkt, indem Aether und Bromäthyl entstehen. Beim Uebergiessen der Krystalle mit Wasser tritt stürmische Zerlegung ein. Die Analyse der neuen Verbindung liefert auf die Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{Mg Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ stimmende Zahlen.

CH_2Br
 0.2676 g Sbst.: 0.3403 g AgBr. — 0.0843 g Sbst.: 0.1121 g AgBr. —
 0.1902 g Sbst.: 0.0267 g MgO. — 0.2854 g Sbst.: 0.0432 g MgO.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{MgO}$. Ber. Br 55.83, Mg 8.50,
 Gef. » 54.11, 56.59, » 8.47, 9.13.

Da mit dem Material irgend welche Reinigungsarbeiten nicht vorgenommen werden können, so sind die analytischen Ergebnisse jedenfalls als in genügender Uebereinstimmung mit der Theorie anzusehen.

Bei einem Versuche wurde etwas Jod zu der ätherischen Aethylenbromidlösung gegeben; als Product der sehr stürmischen Reaction erhielten wir ein dickes Oel, aus welchem nach einigen Tagen ein grosser Krystall von Brommagnesium sich ausschied. Wir haben (s. u.) Grund zu der Annahme, dass das Oel eine Organomagnesiumverbindung darstellt, bei welcher beide Bromatome des Aethylenbromids Magnesium angelagert haben.

Das krystallinische, mit Aether gewaschene und zerriebene Product wurde nun mit einer ätherischen Lösung von frisch destillirtem Benzaldehyd übergossen und tüchtig durchgeschüttelt; unter Erwärmen verwandelten sich die Krystalle in eine zähe Masse, die bald krystallinisch-pulverig wurde. Dieselbe wurde mit trockenem Aether tüchtig ausgewaschen, sodass sie nie von dem Waschmittel entblösst war, dann schnell abgesaugt und im trocknen Luftstrome vom Aether völlig befreit. Die Analyse ergab, dass die erwartete Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O Mg Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ entstanden war.

0.1117 g Sbst.: 0.166 g CO_2 . (Die Wasserstoffbestimmung verunglückte).
 — 0.1685 g Sbst.: 0.1599 g AgBr. — 0.2346 g Sbst.: 0.0246 g MgO.

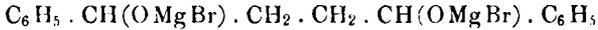
$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{MgBr}_2\text{O}_2$. Ber. C 39.75, Br 40.74, Mg 6.21.
 Gef. » 40.58, » 40.38, » 6.32.

Das oben erwähnte, ölige Reactionsproduct war für die Analyse nicht geeignet; dasselbe wurde in vorbeschriebener Weise mit Benzaldehyd behandelt und als Product ein gelblich-weisses Pulver vom Schmp. 160--164° erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1224 g Subst.: 0.1913 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1208 g Subst.: 0.1043 g AgBr.

C₁₆H₁₆Mg₂Br₂O₂. Ber. C 42.78, H 3.60, Br 35.63.
Gef. » 42.62, » 3.51, » 36.74.

Diese Analyse bestätigt unsere obige Annahme, denn dieser neuen Substanz muss die Structurformel:



zukommen.

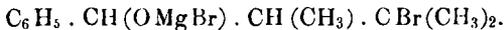
Bei der Zersetzung mit Wasser zeigen diese Verbindungen einen anomalen Reactionsverlauf, der noch nicht genau erkannt ist.

Ebenso wie mit Benzaldehyd reagiren die genannten Magnesiumverbindungen auch mit den Nitrobenzaldehyden, Toluylaldehyd u. s. w. unter Bildung krystallinischer Producte.

In derselben Weise wurde Trimethyl-äthylenbromid, (CH₃)₂.CBr.CHBr.CH₃, in ätherischer Lösung und unter Zugabe von etwas Jod mit Magnesium auf dem Wasserbade behandelt. Es bildeten sich Krystalle (Brommagnesium?) und ein Oel, welches abgegossen und mit Benzaldehyd in ätherischer Lösung geschüttelt wurde. Wir erhielten ein weisses Krystallpulver, das in angegebener Weise gewaschen und im Luftstrom getrocknet wurde. Es sinterte bei 185°.

0.2623 g Subst.: 0.0316 g MgO. — 0.3276 g Subst.: 0.3511 g AgBr.
C₁₂H₁₆MgBr₂O. Ber. Mg 6.75, Br 44.37.
Gef. » 7.27, » 44.36.

Die Verbindung hat folgende Structur:



Breslau, den 15. März 1905.

227. Arthur Rosenheim und Willfried Sarow:

Alkylschweflige Säure und alkylsulfonsäure Salze.

(Eingegangen am 20. März 1905.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Rosenheim und Liebknecht¹⁾ gezeigt, dass sich die symmetrischen Dialkylsulfite, entgegen früheren Angaben von Warlitz²⁾, durch Aetzalkalien in der Kälte nicht leicht verseifen lassen. Ihre Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur tritt vielmehr erst nach wochenlanger Einwirkung sehr concentrirter Alkalien und auch dann nur in sehr geringem Maasse ein und führt, wie weiter gezeigt wurde, zur Bildung geringer Mengen

¹⁾ Diese Berichte 31, 405 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. 143, 72.