

529. W. Baczyński und St. von Niementowski:
Dioxy-acridon und seine Derivate.

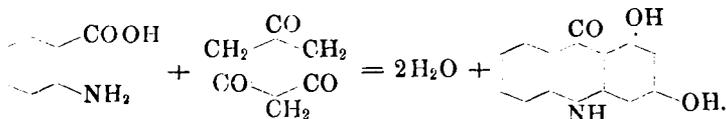
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków am 5. Juni 1905.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Durch frühere Untersuchungen des Eines von uns wurde nachgewiesen, dass die Condensation der Anthranilsäure mit Phloroglucin das Oxychinacridon, $C_{20}H_{12}N_2O_3$, Derivat einer neuen Base, des Chinacridins, $C_{20}H_{12}N_2$, in sehr glatt verlaufender Reaction ergibt¹⁾. Ausser diesem durch seine Unlöslichkeit in gewöhnlichen Solventien ausgezeichneten Körper, bilden sich gewisse, in Aceton leicht lösliche Substanzen, aus welchen nach mühsamer Arbeit zur Zeit zwei Verbindungen in reinem Zustande isolirt wurden, nämlich das schon damals vorausgesehene Dioxyacridon, $C_{13}H_9O_3N$, und in geringerer Menge dessen Monoanilidoderivat, $C_{19}H_{14}O_2N_2$. Die Constitution dieser Körper wurde auf Grund einiger Derivate, beziehungsweise mittels einer Spaltungsreaction, festgestellt.

1.3-Dioxy-9-acridon.

Betreffs der Condensationsbedingungen des Phloroglucins mit Anthranilsäure, sei hier auf die eingangs citirte Abhandlung verwiesen. In günstigster Ausbeute entsteht das Dioxyacridon aus einer äquimolekularen Mischung beider Componenten, durch halbstündiges Erhitzen auf 170–190°, gemäss der Gleichung:



Das Einwirkungsproduct besteht nach bisherigen Erfahrungen in allen Fällen aus einer Mischung wechselnder, von Reactionsverhältnissen abhängigen Mengen von Oxychinacridon, Dioxyacridon und dessen Anilid. Die Trennung dieser Körper und die Darstellung des reinen Dioxyacridons kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen:

1. Das gepulverte Reactionsproduct wird mit grossen Quantitäten siedenden Acetons ausgezogen; dadurch wird das Dioxyacridon sammt seinem Anilid gelöst, während das Oxychinacridon am Filter zurückbleibt. Das durch Abdestilliren des Lösungsmittels stark concentrirte Filtrat ergibt in den ersten Krystallisationen das Dioxyacridon, welches

¹⁾ St. v. Niementowski, diese Berichte 29, 76 [1896].

durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aceton und Alkohol gereinigt wird.

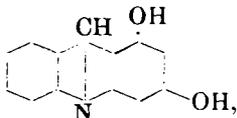
2. Das Rohproduct wird einige Male mit 10-procentiger Natronlauge ausgekocht, welche das Dioxyacridon neben geringen Mengen des Oxychinacridons und einer grünen, näher noch nicht untersuchten Substanz auflöst. Die vereinigten alkalischen Auszüge säuert man mit Salzsäure an; der ausgefällte Niederschlag wird ausgewaschen und in möglichst wenig siedenden Wassers unter Zusatz von so viel Natronlauge gelöst, als zur Bildung des Natriumsalzes des Dioxyacridons nothwendig ist. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz; es wird mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt, schliesslich mit Salzsäure wieder zerlegt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das freie Dioxyacridon wird nachher aus Aceton-Alkohol-Gemisch umkrystallisirt.

0.1968 g Sbst.: 0.4942 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.2463 g Sbst.: 0.6193 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.1817 g Sbst.: 9.8 ccm N (16.5°, 738 mm). — 0.1903 g Sbst.: 10.2 ccm N (10°, 732 mm).

C₁₃H₉O₃N. Ber. C 68.72, H 3.96, N 6.17.

Gef. » 68.47, 68.60, » 3.78, 4.19, » 6.08, 6.18.

1.3-Dioxy-9-acridon krystallisirt in canariengelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp. 370°; ist leicht löslich in Aceton, bedeutend schwerer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Essigester, Essigsäure u. dergl.; schwer löslich in siedendem Wasser. Es besitzt ausgesprochen sauren Charakter: ist in Ammoniak und Alkalilauge leicht löslich, dagegen unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, was im Hinblick auf die mehr basischen Eigenschaften des an den gleichen Stellen durch Hydroxyl substituirten, von Eliasberg und Friedländer¹⁾ aus Phloroglucin und *o*-Aminobenzaldehyd dargestellten 1.3-Dioxyacridins,



hervorgehoben sei. Durch Zinkstaubdestillation geht das Dioxyacridon in schlechter Ausbeute in Acridin über.

Natriumsalz, C₁₃H₈O₃NNa + 5aq. Das Dioxyacridon wird in möglichst wenig siedenden Wassers suspendirt, mit Natronlauge bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt und zum Krystallisiren stehen gelassen. Das Natriumsalz bildet seidenglänzende, feine Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind; es färbt Seide dauernd gelb; durch Kohlensäure wird aus der wässrigen Lösung das freie Dioxyacridon ausgeschieden.

¹⁾ J. Eliasberg und P. Friedländer, diese Berichte 25, 1758 [1892].

0.2444 g Sbst.: 0.0537 g Na_2SO_4 . — 0.2051 g Sbst.: 0.0547 g H_2O (110°).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{N Na} + 5\text{aq}$. Ber. Na 6.80, H_2O 26.54.

Gef. » 7.12, » 26.67.

Ein Silbersalz in reinem Zustande darzustellen, gelang nicht: beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat schied sich neben dem Silbersalze auch metallisches Silber aus; auch beim Umkrystallisiren erfolgte Reduction zu Metall.

Acet dioxyacridon.

Es ist recht auffallend, dass sowohl beim Acetyliren, als auch beim Benzoyliren nur ein Wasserstoffatom des Dioxyacridons durch Säureradicale ersetzt werden konnte; nach dem Verhalten und dem Ergebniss der Analyse des Natriumsalzes wird dadurch die Vermuthung nahegelegt, dass als Ort der Substitutionen in allen Fällen die Imidogruppe zu betrachten sei. Zieht man andererseits in Betracht, dass nach Erfahrungen von Graebe und Lagodziński¹⁾ die Einführung des Acetyls in die Molekel des Acridons selbst, auch beim Erwärmen auf 250—260° nicht zu erreichen war, so wird wiederum die Wahrscheinlichkeit nahegerückt, dass in unseren Fällen eine der beiden Hydroxylgruppen substituirt wird. Es muss den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Strukturverhältnisse endgültig aufzuklären.

Das Acetyliren wurde nach der Methode von Hörmann und Liebermann vorgenommen, und zwar durch 15 Minuten langes Kochenlassen unter Rückfluss einer Mischung von 3 g Dioxyacridon, 3 g geschmolzenem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid. Das Product wurde in Wasser gegossen, nach dem Erstarren mit Wasser ausgewaschen, auf porösem Porzellan getrocknet und aus Essigester bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Dasselbe Product entstand, als die Ausgangsmaterialien zwei Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt wurden.

0.2824 g Sbst.: 0.7248 g CO_2 , 0.1067 g H_2O . — 0.1994 g Sbst.: 0.4894 g CO_2 , 0.0764 g H_2O . — 0.1515 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 739 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 66.95, H 4.08, N 5.20.

Gef. » 66.96, 66.93, » 4.19, 4.25, » 5.30.

Derbe, gelbliche Kryställchen, welche bei 195° erweichen und bei 200° schmelzen; in den meisten indifferenten Solventien, wie Aceton, Alkohol, Essigester u. dergl., etwas schwerer löslich als die Muttersubstanz. Löslich in Alkalien, schwerer löslich in Ammoniak, unlöslich in verdünnten Säuren.

Die Acetylverbindung ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Bei Gelegenheit einiger misslungener Versuche zur Bestimmung

¹⁾ C. Graebe und K. Lagodziński, Ann. d. Chem. 276, 46 [1893].

der Zahl der Acetylgruppen nach der Methode von Wenzel¹⁾ wurde festgestellt, dass der Körper der Einwirkung verseifender Reagentien grossen Widerstand leistet: trotz mehrstündigen Erhitzens mit starker Schwefelsäure war die Abspaltung des Acetylradicals nur wenig vorgeschritten.

Benzoyl-dioxyacridon.

Die Einführung des Benzoyls gelang leicht nach dem Verfahren von Schotten und Baumann. Das Product wurde in üblicher Weise isolirt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

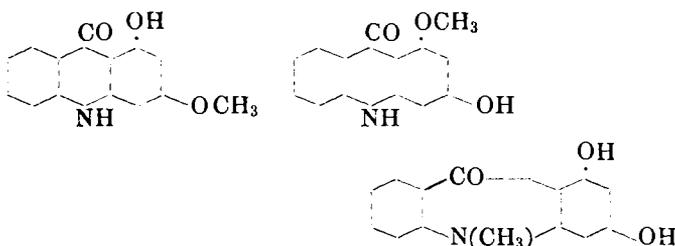
0.1946 g Sbst.: 0.5155 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1765 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 738 mm).

C₂₀H₁₃O₄N. Ber. C 72.50, H 3.93, N 4.23.
Gef. » 72.25, 72.28, » 4.04, 4.17, » 4.26.

Dünne, grünlich gelbe, glänzende Blättchen, vom Schmp. 295—297°. Leicht löslich in Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol. Praktisch unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

Methylirung des Dioxy-acridons.

Aehnlich verwickelte und vorläufig noch unaufgeklärte Verhältnisse wie bei den Substitutionen durch Acetyl- bezw. Benzoyl-Gruppen herrschen auch in Bezug auf die Einführung der Methylradicale. Das Experiment lieferte uns bis jetzt ein noch sehr wenig untersuchtes Dimethylderivat und zwei monomethylirte Producte. Ob die letzteren Körper als Methyläther oder einer von ihnen als Imidoderivat, entsprechend den Formeln



aufzufassen seien, und wie die Constitution der dimethylirten Verbindung ist, darüber könnten zur Zeit nur Vermuthungen geäussert werden. Dieser Umstand rechtfertigt, dass wir in der weiteren Beschreibung die Producte der Methylirung kurzweg (wenn auch unrationell) als α - resp. β -Methylidioxyacridone, bezw. als dimethylirtes Dioxyacridon bezeichnen werden.

¹⁾ Franz Wenzel, Monatsh. für Chem. 18, 659 [1897].

15 g bei 110° entwässerten Natriumsalzes des Dioxyacridons wurden mit 25.5 g Jodmethyl und 24 g Methylalkohol versetzt, in drei Parthien getheilt und in zugeschmolzenen Röhren vier Stunden lang auf 150° erhitzt. In den Röhren herrschte starker Druck: ihr Inhalt wurde in heisser Natronlauge gelöst, das beim Erkalten sich ausscheidende Natriumsalz in Wasser aufgenommen, mit Kohlensäure versetzt und aus Aceton umkrystallisirt. Die erste krystallinische Ausscheidung entstand in dieser Acetonlösung erst nach längerer Zeit: durch fractionirte Krystallisation wurde daraus der schwerer lösliche Antheil, das

α-Methyl-dioxyacridon

isolirt. Es krystallisirt in traubenartig gruppirten, kugeligen, dunkelchocoladefarbenen Aggregaten. Im Capillarrohr erhitzt, zieht es sich bei 190° zusammen und schmilzt bei 203°. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, nur in Spuren in Benzol, äusserst schwer löslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, bedeutend leichter löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Die relativ grössere Löslichkeit in Alkalilaugen ist vielleicht auf die beim Kochen eintretende Verseifung der ätherartigen Verbindung und Rückbildung des Dioxyacridons zurückzuführen; aus Mangel an Material konnte diese Vermuthung auf Richtigkeit nicht geprüft werden.

0.2509 g Sbst.: 0.6382 g CO₂, 0.104 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.71, H 4.56.

Gef. » 69.49, » 4.60.

β-Methyl-dioxyacridon.

Die Mutterlaugen des α-Methyldioxyacridons enthalten das zweite, isomere Derivat. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aceton bildet es dünne, glänzende, gelbe Blättchen, welche bei 235° zusammenbacken, etwas nachdunkeln und bei 252° unter Bräunung schmelzen. Die Löslichkeit in Wasser, Alkalien und Säuren ist analog derjenigen der α-Verbindung; in organischen Solventien ist diese Substanz bedeutend leichter löslich. In Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol z. B. löst sich der Körper reichlich schon in der Kälte, mässig löslich ist er in siedendem Benzol.

0.231 g Sbst.: 0.5895 g CO₂, 0.0981 g H₂O. — 0.1281 g Sbst.: 6.6 ccm N (13°, 733 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.60, » 4.71, » 5.86.

Dimethylirtes Dioxy-acridon.

Die Darstellung des dimethylirten Productes gelang erst unter Anwendung von Dimethylsulfat. Wurden dabei auf eine Molekel Dioxyacridon höchstens drei Molekeln Dimethylsulfat zur Reaction genommen, so bestand das Product nur aus den beiden bereits beschriebenen

Monomethyldioxyacridonen; erst als das Dimethylsulfat in bedeutend grösseren Mengen verwendet wurde, konnte das dimethylirte Dioxyacridon, und zwar an Stelle des α -Methyldioxyacridons, gefasst werden. Der Umstand, dass unter letzteren Reactionsbedingungen das α -monomethylirte Derivat unter den Reactionsproducten fehlt, bringt die Annahme nahe, dass dimethylirtes Dioxyacridon durch weitere Methylierung des α -Methylderivates entsteht. Nach Beschaffung grösserer Mengen der Ausgangsmaterialien soll diese Vermuthung durch Experimente gestützt werden.

Mittels 2.5 g Natriumhydroxyd wurden 15 g Dioxyacridon in wenig Wasser suspendirt, in eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes übergeführt, mit 73 g Dimethylsulfat (entsprechend 8 Molekeln) versetzt und 5 Stunden lang unter dem Rückfluss zum Kochen erhitzt. Die feste Ausscheidung wurde abfiltrirt, mit stark verdünnter Natronlauge und nachher mit Wasser ausgewaschen und mehrmals fractionirt aus Alkohol umkrystallisirt. Dadurch wurde als Hauptproduct auftretendes β -Methyldioxyacridon von in geringen Mengen gebildetem dimethylirtem Product getrennt.

0.18 g Sbst.: 0.462 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 8.1 ccm N (24.5°, 733 mm).

C₁₅H₁₃O₃N. Ber. C 70.59, H 5.09, N 5.49.

Gef. » 70.00, » 5.50, » 5.41.

Das dimethylirte Derivat krystallisirt in fahlgrünen Warzen, welche bei 225° einen Farbenumschlag in mattgrün zeigen, und bei 286—287° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, bedeutend schwerer löslich in Chloroform, Benzol und Benzin; im allgemeinen ist der Körper in organischen Solventien etwas schwerer löslich als das β -Methyldioxyacridon und leichter löslich als das α -Methylderivat. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, praktisch unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren.

α -Nitro-dioxyacridon.

In der Hoffnung, dass entsprechend angestellte Oxydationsversuche Aufschluss geben würden über den Einfluss, welchen die Einführung zweier Hydroxylgruppen auf die Beständigkeit der ursprünglichen Acridonmolekel ausgeübt hat, erhitzen wir 5 g des Dioxyacridons mit 300 g 6-procentiger Salpetersäure 26 Stunden lang zum schwachen Kochen. Anstatt der zu erwartenden Acridinsäure bezw. ihrer Derivate oder ähnlicher Körper, fanden wir im festen Einwirkungsproducte, nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aceton, ein Mononitroderivat des Dioxyacridons.

0.2352 g Sbst.: 0.494 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.154 g Sbst.: 14.4 ccm N (19.5°, 734 mm).

C₁₃H₈O₅N₂. Ber. C 57.35, H 2.94, N 10.29.

Gef. » 57.28, » 3.13, » 10.36.

Der Körper entsteht auch neben isomerem β -Nitrodioxyacridon beim Nitriren des Dioxyacridons mit rauchender Salpetersäure.

α -Nitrodioxyacridon krystallisirt aus organischen Solventien in gelben, bei 257° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol und Aether, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in Ammoniak, Alkalilauge und Mineralsäuren.

Das Silbersalz krystallisirt beim Stehenlassen einer mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung des Nitrodioxyacridons im Exsiccator.

0.1327 g Sbst.: 0.0379 g Ag.

$C_{13}H_7O_5N_2Ag$. Ber. Ag 28.48. Gef. Ag 28.60.

β -Nitro-dioxyacridon.

Fein gepulvertes Dioxyacridon wurde durch portionenweises Eintragen in die dreifache Menge rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.55, unter Einhalten der Temperaturgrenze von 0–3°, nitriert. Die schmutzig rothe Lösung wurde in Eiswasser gegossen; die dunkel rostfarbene, flockige Ausscheidung wurde am Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton umkrystallisirt; es resultirte dann das neue β -Nitrodioxyacridon. Die oben beschriebene α -Verbindung, welche unter den Reactionsbedingungen ebenfalls entsteht, verbleibt in den stark sauren, wässrigen Filtraten und kann daraus durch vorsichtige Neutralisirung mit Ammoniak ausgeschieden werden.

Das β -Nitrodioxyacridon bildet aus Aceton undeutliche, dunkelbraune Kryställchen, welche beim Erhitzen auf 180° einen Farbenumschlag in's Grüne zeigen und bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Aceton u. dergl., unlöslich in Wasser, fast nur spurenweise löslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalilauge und Ammoniak.

0.241 g Sbst.: 0.5054 g CO_2 , 0.0672 g H_2O . — 0.1565 g Sbst.: 14.4 ccm N (12.5°, 743 mm).

$C_{13}H_9O_5N_2$. Ber. C 57.35, H 2.94, N 10.29.

Gef. » 57.20, » 3.10, » 10.01.

Anilid des Dioxy-acridons.

Bereits in der Einleitung und gelegentlich der Beschreibung des Dioxyacridons wurde hervorgehoben, dass bei der Condensation des Phloroglucins mit Anthranilsäure ausser dem Oxychinacridon und Dioxyacridon noch ein dritter Körper von der empirischen Zusammensetzung eines Anilids des Dioxyacridons,



entsteht.

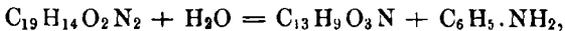
Die beste Ausbeute an dieser Verbindung erhält man unter den auch für die Bildung des Dioxyacridons günstigsten Bedingungen, nämlich: Erhitzen der äquimolekularen Mengen von Phloroglucin und Anthranilsäure bei 170—190° während 30 Minuten. Wenn zur Trennung der Condensationsproducte das erste, beim Dioxyacridon angegebene Verfahren verwendet wurde, dienten zur Darstellung des Anilids die letzten Mutterlaugen des Dioxyacridons. Diese werden durch Abdestilliren des Acetons weiter concentrirt, zur Krystallisation stehen gelassen, nachher durch Absaugen an der Pumpe von flüssigen Antheilen getrennt und mit warmer 5-procentiger Natronlauge, behufs Entfernung geringer Mengen des Dioxyacridons, ausgezogen. Der feste Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen und mehrmals, bis zur Erreichung des constanten Schmelzpunktes, aus Alkohol-Aceton-Mischung umkrystallisirt.

Falls das ursprüngliche Condensationsproduct nach dem zweiten Verfahren verarbeitet wurde, befindet sich das Anilid bei dem Oxychinacridon. Man zieht es dann wiederholt mit siedendem Aceton aus und krystallisirt wie oben mehrmals aus Aceton und Alkohol.

0.2159 g Sbst.: 0.5998 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1885 g Sbst.: 15.1 cem N (19°, 742 mm).

C₁₉H₁₄O₂N₂. Ber. C 75.50, H 4.64, N 9.27.
Gef. » 75.76, » 4.77, » 8.98.

Gelbe, messingfarbene, metallisch glänzende, mikroskopische Blättchen vom Schmp. 269—270°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Salzsäure. Unter gewöhnlichem Druck mit concentrirter Salzsäure gekocht, erleidet der Körper keine Veränderung, erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° wird er quantitativ in Dioxyacridon und Anilin gespalten:



eine Reaction, welche die Auffassung des Körpers als eines Anilids des Dioxyacridons rechtfertigt. Während also das Dioxyacridon seine Entstehung einer primären Reaction zwischen äquimolekularen Mengen von Phloroglucin und Anthranilsäure verdankt, ist das Anilid ein secundäres Product, hervorgegangen aus der Einwirkung des Dioxyacridons auf Anilin, ein Spaltungsproduct der Anthranilsäure bei den Temperaturen des Condensationsvorganges. Auffallenderweise konnte indess dieses Anilid aus bereits in reinem Zustande isolirtem Dioxyacridon durch Kochenlassen mit Anilin nicht gewonnen werden; unter diesen Bedingungen blieb das Dioxyacridon unangegriffen zurück. Erst durch fünfstündiges Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr wurde ein Anilid, jedoch ein isomeres, bei 138—140° schmelzendes,

erhalten. Diese Verhältnisse näher aufzuklären und die Structur der beschriebenen Derivate sicher festzustellen, soll Gegenstand einer späteren Mittheilung werden.

Lwów, Juli 1905. Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

530. J. Houben: Ueber die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Amine, Ammonium-, Amin- und Hydrazin-Salze und über eine neue Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Wie Franz Sachs und Ludwig Sachs¹⁾ vor kurzem gezeigt haben, treten tertiäre Amine mit Alkylmagnesiumsalzen zu Verbindungen zusammen. Sie fanden darin die Ansicht Tschelinzeff's²⁾ bestätigt, nach welcher tertiäre Amine bei den Grignard'schen Magnesiumverbindungen den complexiv gebundenen Aether zu vertreten vermögen³⁾.

Bei den Versuchen, durch Umlagerung alkylphenylcarbaminsaurer Magnesiumsalze die Kolbe'sche Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge zu übertragen⁴⁾, machte ich die Beobachtung, dass auch die Halogenmagnesiumderivate der primären und secundären Amine sich an die Alkylmagnesiumhaloide anlagern und dadurch deren Reactionsfähigkeit zum Theil aufheben. Dies erhellt aus folgendem Versuch:

10.4 g Magnesiumband wurden in ca. 250 ccm absoluten Aethers mittels 65 g Jodmethyl in die Organomagnesiumverbindung übergeführt und in die Lösung unter Eiskühlung 20 g trocknes, frisch destillirtes Anilin eingetropt. (Ber. 2 At. Mg: 2 Mol. Jodmethyl: 1 Mol. Anilin = 10.4 g: 61 g: 20 g.) Das Anilin bewirkte bis zum letzten Tropfen

¹⁾ Diese Berichte 37, 3088 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2081 [1904].

³⁾ B. Oddo, der unabhängig von F. und L. Sachs ebenfalls das Verhalten tertiärer Amine zu Halogenmagnesiumalkylen erkaante (Atti R. Acc. dei Lincei Rom [5] 13, 11, 100; Chem. Centralbl. 1904, II, 836), hat indessen auch Verbindungen beschrieben, die auf eine Molekel der Organomagnesiumverbindung 2 Molekeln Base und eine Molekel Aether enthalten.

Die Tschelinzeff'sche Anschauung ist im Kern bereits gegeben durch Baeyer und Villiger (diese Berichte 35, 1202 [1902]), welche die Alkylmagnesiumhaloide als Oxoniumsalze in Parallele zu den Ammoniumsalzen stellen.

⁴⁾ Diese Berichte 37, 3978 [1904].