

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 eingetropf. (Ber. 2 At. Mg: 2 Mol. Jodmethyl: 1 Mol. Anilin = 10.4 g: 61 g: 20 g.) Das Anilin bewirkte bis zum letzten Tropfen

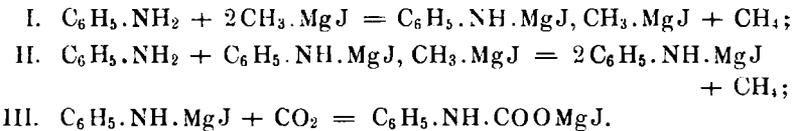
¹⁾ Diese Berichte 37, 3088 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2081 [1904].

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].

rege Methan-Entwicklung, nach deren Beendigung die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden erhalten und hierauf mit Eiswasser abgekühlt wurde. Alsdann wurde scharf getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet, das aber, wie leicht festzustellen war, nicht im geringsten absorbiert wurde. Nun wurden abermals 20 g Anilin zugetropft und hierbei eine ebenso starke Methanentwicklung beobachtet, wie beim Zugeben der ersten Menge. Die Flüssigkeit wurde wieder einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, bis kein Methan mehr entwich, dann mit Eis gekühlt. Als nun abermals Kohlendioxyd zugeleitet wurde, fand eine sehr heftige Absorption statt. Nach Zugabe der ersten Anilinmenge fehlte also nicht nur dem entstandenen Anilinomagnesiumsalz, sondern auch dem noch überschüssigen Methylmagnesiumjodid die Fähigkeit, Kohlendioxyd zu absorbieren. Dieselbe trat erst wieder auf, als auch die zweite Hälfte des Alkylmagnesiumhaloïds mit Anilin in Reaction gebracht wurde. Da die Alkylmagnesiumhaloïde ebenso wie die Aminomagnesiumsalze¹⁾ in freiem Zustande leicht Kohlendioxyd addiren, muss also angenommen werden, dass sie bei gleichzeitiger Anwesenheit sich gegenseitig an dieser Reaction hindern, also selbst mit einander eine Verbindung eingehen, entsprechend folgenden Gleichungen:



Analoge Vorgänge lassen sich auch bei anderen primären und secundären Aminen beobachten, so lange man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Ein Wasserstoffatom wird durch den Magnesiumhaloïdrest ersetzt. Das so entstehende Aminomagnesiumsalz addirt die äquimolekulare Menge Alkylmagnesiumhaloïd, wenn solches vorhanden ist, und es entsteht eine wenig reactive Verbindung, die sich mit einer neuen Menge des Amins zu reactivem Aminomagnesiumsalz und Kohlenwasserstoff umsetzt. Dass nicht gleich in der ersten Phase etwa bei den primären Aminen beide am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome ersetzt werden, ergiebt sich daraus, dass beim Zutropfen der zweiten Menge des Amins genau ebenso wie mit der ersten Hälfte starke Methanentwicklung eintritt. Ueberdies zeigen die Arbeiten von Meunier²⁾, sowie von Sudborough und Hibbert³⁾, dass bei

¹⁾ Vergl. diese Berichte 37, 3979 [1904].

²⁾ Compt. rend. 136, 758; Bull. soc. chim. [3] 29, 314.

³⁾ Proc. chem. Soc. 20, 165; Chem. Centralbl. 1904, II, 421.

gewöhnlicher Temperatur nur ein Wasserstoffatom der primären Amine durch den Magnesiumrest vertreten wird.

Was die Constitution der in Rede stehenden Körper betrifft, so bildet sich die in der ersten Phase entstehende reactionsträge Doppelverbindung möglicher Weise so, dass eine Molekel Aminomagnesiumhaloïd an die Stelle der mit dem Alkylmagnesiumsalz verbundenen Aethermolekel tritt. Das würde darauf hinweisen, dass die Reactivität der magnesiumorganischen Verbindungen wesentlich von der complexiv gebundenen Aethermolekel abhängig ist und beim Ersatz des Aethers durch andere Verbindungen wie Anisol, Safrol, Chinolin, Alkoholate, Ammonium- und Carbonsäure Salze erheblich modificirt wird. In diesem Falle könnte vielleicht in einer passenden Combination ein Mittel gefunden werden, Alkylmagnesiumverbindungen vor der Einwirkung bestimmter Agentien zu schützen, um später durch andersartige Bindung der schützenden Componente die Reactivität wieder herzustellen. In Verfolgung dieses Zwecks wurde zunächst die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Ammoniumsalze, wie auf Chlor-, Brom- und Jod-Ammonium, studirt. Da sowohl freies Ammoniak wie trockne Halogenwasserstoffsäuren mit den Organomagnesiumverbindungen reagiren, so war die Frage zu stellen, ob nicht auch die Verbindungen der beiden genannten Substanzen, also die Ammoniumsalze, einer Umsetzung mit den Alkylmagnesiumsalzen fähig sind.

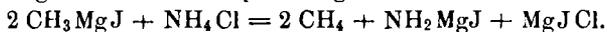
In der That stellte es sich heraus, dass sowohl die meisten Salze des Ammoniums, wie auch der Amine und Hydrazine durch magnesiumorganische Verbindungen völlig zersetzt werden können unter Bildung neuer interessanter Complexverbindungen. Fügt man beispielsweise zu einer Methylmagnesiumjodidlösung trocknen, feinpulvrigen Salmiak, so beginnt eine ruhige, gleichmässige Methanentwicklung. Der Salmiak verschwindet allmählich. An seine Stelle tritt ein farbloses Oel, das sich als Schicht zu Boden setzt, und nach einigen Stunden ist der Aether über derselben fast völlig von Alkylmagnesiumhaloïd befreit. Heftiger reagiren das Aethylmagnesiumbromid und das Aethylmagnesiumchlorid mit Salmiak, sodass eine Kühlung des Reactionsgemisches nöthig wird.

Beim Phenylmagnesiumbromid und beim Benzylmagnesiumchlorid¹⁾ ist die Reaction schwieriger zu erkennen, da hier nicht wie bei den

¹⁾ Hrn. Hell, welcher zur Zeit nur eine Mittheilung von Zelinsky (diese Berichte 35, 2694 [1902]) und eine Notiz von Houben (diese Berichte 36, 3085 [1903]) über Benzylmagnesiumchlorid auffinden konnte, darf ich wohl darauf aufmerksam machen, dass die Darstellung dieser Verbindung schon früher, nämlich diese Berichte 35, 2519 [1902], von Houben und Kesselkaul beschrieben worden ist.

Methyl- und Aethyl-Magnesiumsalzen flüchtige Kohlenwasserstoffe entstehen und demgemäss keine Gasentwicklung zu beobachten ist. Doch scheint auch hier die analoge Umsetzung vor sich zu gehen.

Der Verlauf der Reaction zwischen Chlorammonium und Methylmagnesiumjodid wird sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen, sofern bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird:



Arbeitet man bei höherer Temperatur, z. B. mit siedendem Anisol als Lösungsmittel, so kann, wie sich schon aus der Einwirkung der Alkylmagnesiumsalze auf Ammoniak und Aminbasen ergibt, ein weiteres Wasserstoffatom substituiert werden, und man vermag dementsprechend mit um so kleineren Mengen Ammoniumsalz die Zersetzung der Organomagnesiumverbindungen zu bewirken. Die sich nebenher bildenden Magnesiumhaloide scheinen mit den entsprechenden Aminomagnesiumsalzen zu Doppelverbindungen zusammenzutreten. Denn es bilden sich fast in allen Fällen Oele, ohne dass sich das Auskrystallisiren eines Salzes vom Typus der Magnesiumhaloide beobachten liesse. Von Ammoniumsalzen wurden bis jetzt untersucht das Chlorid, Bromid und Jodid, ferner das Carbonat, Sulfat, Nitrat (hier scheidet sich mit Methylmagnesiumjodid ein festes Salz aus) und Persulfat, sowie das Chromat. Sie alle reagiren mit Ausnahme des Chromats sowohl mit Methylmagnesiumjodid wie mit Aethylmagnesiumbromid oder -Jodid. Auch Phenylhydrazinchlorhydrat, Anilin-Chlorhydrat und -Nitrat reagiren mit den genannten Verbindungen. Es liegt also eine Reaction ziemlich allgemeiner Natur vor.

Dieselbe lässt sich mit Vortheil nach verschiedenen Richtungen verwenden. Zunächst gestattet sie, wie schon erwähnt, die Zersetzung magnesiumorganischer Verbindungen ohne Anwendung von Wasser. Dies liess sich bereits erproben bei einem Veresterungsverfahren¹⁾, das in der Umsetzung von Halogenmagnesiumalkoholaten mit Säurechloriden und Anhydriden besteht und in Kürze mitgetheilt werden soll. Weiterhin dürfte die so leicht und glatt vor sich gehende Umsetzung von Salmiak mit Alkylmagnesiumhaloïden die beste allgemeine Darstellungsweise der gesättigten Kohlenwasserstoffe vorstellen, die sich so direct absolut trocken und bei Verwendung hochsiedender Lösungsmittel bei Bereitung der Magnesiumhalogenalkyle auch frei von Aetherdämpfen gewinnen lassen. Schliesslich endlich ermöglicht die Reaction die Herstellung einer Reihe anorganischer Verbindungen, die zum Theil erhebliches Interesse beanspruchen. So hoffe ich, mit ihrer Hilfe im Ammoniak alle drei Wasserstoffatome durch Magnesiumhalogenreste ersetzen zu können.

¹⁾ D. R.-P. No. 162863 vom 8. December 1903.

Die Umsetzung von Halogenmagnesiumalkylen mit Ammoniumsalzen legte es nahe, zu untersuchen, wie sich nach dieser Richtung Salze des Tetraalkylammoniums und solche vom Typus des Pyridin-jodmethylats verhalten würden. Dieser letzteren Untersuchungen bin ich zum Theil durch Freund überhoben worden, der inzwischen interessante Mittheilungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Chinolin- und Phenylacridin Jodmethylat¹⁾ und die analog constituirten Cotarnin-, Hydrastinin- und Berberin-Salze²⁾ machte.

Die weitere Untersuchung soll sich ausser auf die Salze der stickstoffhaltigen Basen auch auf Phosphonium- und Sulfonium-Salze und ähnliche Verbindungen erstrecken.

531. W. Mayer und B. Tollens: Ueber das Fucose-Phenylosazon.

(Eingegangen am 11. August 1905.)

In der Abhandlung von Müther und Tollens³⁾ hat der Eine von uns sich der Ansicht von Votocek⁴⁾, dass die Fucose die optische Antipode oder das Antilogon der Rhodeose ist, angeschlossen, und die einzige sich diesem Schlusse entgegenstellende Angabe, dass das Phenylosazon der Rhodeose bei 177.5° schmilzt, dasjenige der Fucose dagegen bei 158—159° schmelzen soll, für unwesentlich erklärt, weil Müther und Tollens bei der angegebenen Art des Arbeitens zwar zuerst ein bei ca. 155—156° schmelzendes Product erhalten haben, aus diesem jedoch durch Umkrystallisiren nicht das Osazon, sondern das bei 172° schmelzende Hydrazon.

Wir haben, um die Sache völlig zu klären, jetzt wieder Fucosazon hergestellt, und zwar nicht nach der früher angewandten, ursprünglich von E. Fischer für die Darstellung von Osazonen gegebenen, allgemeinen Vorschrift, nach welcher 1 g Zucker, 2 g salzsaures Phenylhydrazin und 20 g Wasser angewandt werden sollen, sondern nach der neuerdings von Votocek⁵⁾ für die Darstellung von Fucosazon gegebenen Vorschrift, nach welcher auf 1 g Fucose

¹⁾ Diese Berichte 37, 4666 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 4257 [1903]; 37, 3334, 4673 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 311 [1904].

⁴⁾ s. die Citate in der obigen Abhandlung.

⁵⁾ Diese Berichte 37, 3860 [1904].