

selbe ergeben, zumal heisses Wasser und Alkohol gleichfalls die Umlagerung dieser Verbindung beschleunigen und die Autoren die Vermuthung aussprechen, dass im allgemeinen ionisirende Mittel in gleicher Weise wirken.

Ob dieser Zusammenhang bei den von mir untersuchten Verbindungen besteht, lässt sich zur Zeit nicht angeben, verdient aber festgestellt zu werden, wie auch nach anderen Richtungen die Versuche über die Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen von mir noch fortgesetzt werden.

Ebenso wäre es erwünscht, wenn die HHrn. Titherley und Hicks die Bedingungen für die Umlagerung ihres O-Benzoats in das *N*-Derivat noch genauer studiren und ihre Untersuchungen auf analoge Verbindungen, namentlich die Acetate des Salicylamids und die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylmethylamids, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH.CH}_3$, ausdehnen wollten¹⁾.

Greifswald, Chemisches Institut.

564. Felix B. Ahrens und Adolf Stapler:
Die Grignard'sche Reaction bei Dihalogeniden.

(Aus dem landw.-techn. Institut der Universität Breslau.)

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Theoretischer Theil.

Im Anschluss an die in diesen Berichten²⁾ erschienene Veröffentlichung theilen wir heute die Ergebnisse unserer weiteren Untersuchungen mit. Bei der Wiederholung der Versuche, der Einwirkung von Magnesium auf Aethylenbromid und Aether, traten Abweichungen von dem bisher beobachteten Reactionsverlaufe auf. Während wir früher, gleichgültig ob wir in der Kälte oder bei Siedetemperatur arbeiteten, als Hauptproduct stets die Organomagnesiumverbindung

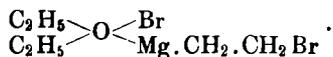
¹⁾ Noch vor Absendung des Manuscriptes ersehe ich aus dem »Ferienheft« dieser Berichte (S. 2792), dass die HHrn. Einhorn und Schupp bereits vor dem Erscheinen der Arbeit der englischen Forscher auf Grund eigener Versuche gleichfalls zu der Anschauung gelangt sind, dass in dem bei 208° schmelzenden Benzoat des Salicylamids ein *N*-Ester vorliegt. Die oben stehenden Ausführungen erhalten dadurch erhöhte Sicherheit.

²⁾ Diese Berichte 38, 1296 [1905].

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ erhalten hatten und nur secundär in geringer Menge etwas Brommagnesium, hatten sich jetzt die Verhältnisse umgekehrt; als Hauptproduct entstand stets Brommagnesium als feiner Krystallbrei, während sich die Organomagnesiumverbindung nur in geringer Menge nachweisen liess. Dies zeigte sich aus den Analysen der Einwirkungsproducte mit Aldehyden, bei denen der Kohlenstoffgehalt immer um ca. 2 pCt. zu niedrig gefunden wurde.

Da das gleiche Aethylenbromid und Magnesium zur Verwendung gelangten, konnte die Schuld an dem veränderten Reactionsverlaufe nur dem Aether zugeschrieben werden. Dass thatsächlich die Beschaffenheit des Aethers von Einfluss sein muss, zeigte sich, als wir Proben von Aether, der über Chlorcalcium, über Natrium und nach Angaben von Gattermann¹⁾ getrocknet wurde, zur Reaction verwendeten. Im ersteren Falle verlief die Reaction am trügsten, im Letzteren am stürmischsten. Daraus geht hervor, dass der verwendete Aether, wohl durch darin enthaltene Verunreinigungen, auf den Reactionsverlauf einen grossen Einfluss ausübt. In sehr gutem Einklang hiermit stehen die Beobachtungen Bischoff's²⁾, der eine Reihe von negativen Katalysatoren angegeben hat. Wie sehr der Reactionsverlauf von der Beschaffenheit des Aethers abzuhängen scheint, zeigt sich ferner darin, dass es Bischoff gelungen ist, zwei Moleküle Magnesium in einem Molekül Aethylenbromid zur Auflösung zu bringen, was uns nie, weder beim Aethylenbromid noch beim Trimethylenbromid, noch bei Butylen- und Trimethyl-äthylen-Bromid geglückt ist. Die Bildung von Brommagnesium lässt sich indessen hintertreiben. Als wir einige Tropfen Oxalester dem Reactionsgemische zugaben, liess sich durch abwechselndes Kühlen und Herausnehmen aus der Eiskochsalz-Mischung die Reaction so leiten, dass wir die Organomagnesiumverbindung in Form eines dicken Oeles erhielten, welches im Eisschrank zu den in der ersten Mittheilung beschriebenen Krystallen erstarrte. Aufschluss darüber ergaben uns die stimmenden Analysen der Doppelverbindungen mit einigen Aldehyden, z. B. Toluylaldehyd und Piperonal.

Was die Constitution unserer Organomagnesiumverbindungen anbetrifft, so glauben wir sie beim jetzigen Stand der Dinge als Oxonium-Verbindungen von³⁾ folgender Structur auffassen zu müssen:

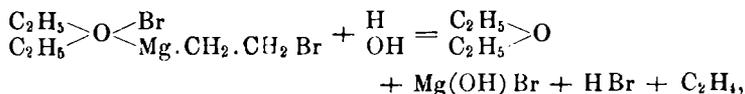


¹⁾ Gattermann, Praxis des organ. Chemikers, 5. Aufl.

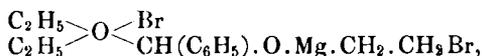
²⁾ Diese Berichte 38, 2078 [1905].

³⁾ cf. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1201 [1902].

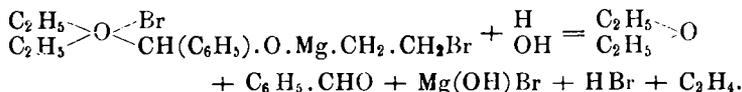
Die Zersetzung mit Wasser muss demnach folgendermaassen verlaufen:



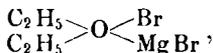
entsprechend der Thatsache, dass alles Brom als Ionenbrom in der wässrigen Lösung vorhanden war, was durch wiederholte Analysen nachgewiesen wurde. Uebereinstimmend mit dieser Formel der Organomagnesiumverbindung, schreiben wir den von uns z. B. mit einigen Aldehyden hergestellten Doppelverbindungen folgende Constitution zu:



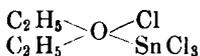
abweichend von der üblichen Anschauung, aber in Uebereinstimmung mit unserer Beobachtung bei der Wasserzersetzung. Dabei fanden wir nämlich, dass in allen Fällen der Aldehyd und der Aether regenerirt wurden und sämmtliches Brom als Ionenbrom vorhanden war, was sich etwa durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:



Wie schon oben erwähnt, verläuft neben der Bildung der Organomagnesiumverbindung bei der Einwirkung von Magnesium auf Aethylenbromid und Aether noch eine zweite Reaction, die Bildung von wasserfreiem Magnesiumbromid und Aethylen, ein Vorgang, den Grignard und Tissier¹⁾ schon beobachtet hatten. Diese Autoren geben an, dass die ätherische Lösung des so erhaltenen Brommagnesiums mit Säureestern, Säurechloriden usw. reagirt. Diese Thatsache können wir nur bestätigen, glauben aber für die Bildung dieser Körper eine andere Interpretation geben zu müssen. Wir haben Grund anzunehmen, dass zumindest in der ätherischen Lösung des Brommagnesiums eine Oxonium-Verbindung folgender Formel vorliegt:



ebenso, wie in der ätherischen Lösung des Zinnchlorids die Verbindung

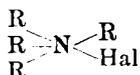


vorhanden ist²⁾.

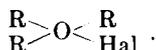
¹⁾ Compt. rend. 132, 836 [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 1202 [1902].

Im Einklang damit stehen auch die Ausführungen Tschelinzeff's¹⁾, der aus der Analogie der Einwirkung von Halogenalkyl auf tertiäre Amine, wobei Ammoniumbasen



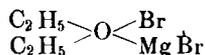
entstehen, annimmt, dass auch bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Aether Oxoniumverbindungen resultiren vom Typus



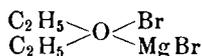
Ausserdem kennt man schon additionelle Verbindungen tertiärer Amine mit anorganischen Halogeniden, so z. B. die Verbindungen



Die von uns gewählte Formel



brachte uns auf den Gedanken, diese Verbindung durch directe Vereinigung der Componenten herzustellen, was uns über Erwarten gut gelang und weiter unten im experimentellen Theil näher beschrieben werden soll. Dass in dem öligen Einwirkungsproducte von Magnesium auf Brom und Aether thatsächlich eine Oxoniumverbindung vorliegt, geht daraus hervor, dass nach längerem Stehen sich daraus Krystalle von wasserfreiem Brommagnesium abscheiden. Ebenso wie die oben besprochenen Aethylen-Oxoniumverbindungen zeigen auch diese Oxoniumverbindungen



grosse Reactionsfähigkeit gegenüber Aldehyden, Ketonen, Säureestern, Aminen etc. Auch die so entstehenden Doppelverbindungen geben bei der Wasserzersetzung ebenfalls die Componenten zurück, weshalb wir für sie eine ähnliche Constitution, wie für die oben besprochenen Doppelverbindungen in Anspruch nehmen. So kommt z. B. der Verbindung mit Benzaldehyd folgende Structurformel



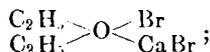
und der mit Piperidin nachstehende Constitution zu:



¹⁾ Ahrens, Vortragsammlung 1905, S. 71.

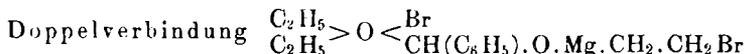
Ganz ebenso wie Brom reagirt auch Jod auf Magnesium und Aether. Es ist wohl anzunehmen, dass auf einer ähnlichen Reaction die einleitende Wirkung des Jods bei der Grignard'schen Reaction beruht.

Ebenso wie mit Magnesium lässt sich aus Calcium, Brom und Aether eine krystallisirte Oxoniumverbindung darstellen von folgender Structur:



von dieser liessen sich bislang nur Doppelverbindungen von Aminen resp. Amiden herstellen.

Experimenteller Theil.



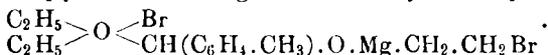
Diese schon in der ersten Mittheilung beschriebene Verbindung wurde abermals in der dort angegebenen Weise hergestellt. In einem Kolben mit gut wirkendem Rückflusskühler wurden unter starker äusserer Kühlung genau 10 g der Verbindung mit abgekühltem, destillirtem Wasser zersetzt, wobei eine überaus stürmische Zerlegung eintrat. Nach dem Abkühlen befanden sich im Kolben zwei Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die obere stellte sich bei der Destillation als ein Gemenge von Aether und Benzaldehyd dar; letzterer wurde sowohl durch den Siedepunkt (179°) als auch durch eine Analyse nachgewiesen:

0.1236 g Sbst.: 0.3573 g CO₂, 0.0567 g H₂O.
 C₇H₆O. Ber. C 79.21, H 5.70.
 Gef. » 78.84, » 5.67.

Die untere Schicht wurde mit Salpetersäure angesäuert, auf 500 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Lösung das Brom als Silberbromid bestimmt.

Ber. für 1 Atom Br 0.2395 g AgBr
 » » 2 » » 0.4789 » »
 Gef. 0.4605 » » .

Doppelverbindung mit *p*-Toluylaldehyd:



In einem Kolben, versehen mit langem Rückflusskühler, wurden zu 1.2 g Magnesium 9.4 g Aethylenbromid, gelöst in 50 ccm Aether, und 2–3 Tropfen Oxalester portionenweise zugegeben. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, dass durch abwechselndes Eintauchen und Herausnehmen in eine Eis-Kochsalz-Mischung die Lösung des Magnesiums sich ohne wesentliche Gasentwickelung

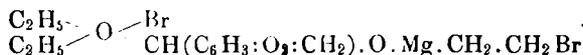
lung vollzog, was nach ungefähr 12 Stunden erreicht wurde. Geringe Spuren von Magnesium blieben ungelöst. Das abgeschiedene Oel wurde in einem grossen Ueberschuss von absolutem Aether gelöst, filtrirt und mit einer absolut-ätherischen Lösung von *p*-Toluyaldehyd behandelt. Die ausgefallene Doppelverbindung wurde nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Weise für die Analyse vorbereitet.

0.1520 g Sbst.: 0.2301 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1885 g Sbst.: 0.0178 g MgO. — 0.1233 g Sbst.: 0.1104 g AgBr.

C₁₄H₂₂O₂MgBr₂. Ber. C 41.33, H 5.45, Mg 5.99, Br 39.36.
Gef. » 41.27, » 4.96, » 5.70, » 38.10¹⁾.

Die Verbindung stellte ein weisses Pulver dar vom Schmp. 117°.

Doppelverbindung mit Piperonal:



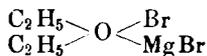
Ein anderer Theil des obigen Oeles wurde in gleicher Weise in überschüssigem, absolutem Aether gelöst und zu der filtrirten Lösung eine solche von Piperonal in Aether zugegeben. Die sich in grosser Menge abscheidende Verbindung stellte nach dem Trocknen ein schönes, weisses Pulver dar, welches bei 210° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmolz.

0.1900 g Sbst.: 0.2649 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₄MgBr₂. Ber. C 38.50, H 4.61.
Gef. » 38.12, » 4.44.

Einwirkung von Magnesium auf Brom und Aether.

Sorgfältig mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Brom wird zu gut gekühltem Aether portionenweise zugegeben und die Lösung mit der berechneten Menge von Magnesiumschnitzeln versetzt. Die Reaction setzt in dem mit Rückflusskühler versehenen Kolben anfangs sehr stürmisch ein, lässt aber nach einiger Zeit nach; die Auflösung des Magnesiums kann gegen Ende der Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Das nunmehr resultirende, ölige Reactionsproduct, welches die Oxoniumverbindung



¹⁾ Bei der Brombestimmung stellten sich insofern Schwierigkeiten ein, als der bei der Zersetzung mit Wasser ausgeschiedene Aldehyd stets Nebenreactionen bewirkte. Bei einem Versuche, durch Erhitzen der salpetersauren Lösung den Aldehyd zu verjagen, zeigte sich, dass fast das gesammte Brom mit entwichen war, eine Thatsache, die auch für unsere Formulirung bei der Wasserzersetzung spricht (s. auch diese Berichte 37, 3091 [1904]).

vorstellt, scheidet nach längerem Stehen Krystalle von wasserfreiem Brommagnesium ab. Letztere ergaben bei der Analyse:

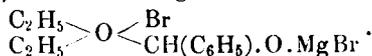
0.3468 g Sbst.: 0.0770 g MgO.

MgBr₂. Ber. Mg 13.22. Gef. Mg 13.41.

Durch ihre Unbeständigkeit an der Luft war obige Oxoniumverbindung zur Analyse nicht geeignet. Dagegen wurde eine ätherische Lösung derselben mit Repräsentanten der verschiedensten Körperklassen zusammengebracht und die entstehenden Doppelverbindungen durch ihre Analysen charakterisirt. Die Herstellung dieser Verbindungen war im wesentlichen die folgende:

Zu einer ätherischen Lösung der Oxoniumverbindung wurde eine solche des zu verwendenden Körpers hinzugefügt und fortwährend geschüttelt. Die ausfallenden Verbindungen wurden zu wiederholten Malen mit absolutem Aether digerirt, in einem trocknen Luftstrom getrocknet und hierauf analysirt. Nachstehend folgen die auf diese Weise bereiteten Verbindungen.

Doppelverbindung mit Benzaldehyd:



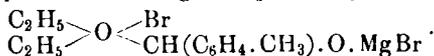
Diese Verbindung ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 164—165° partiell schmilzt.

0.1585 g Sbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.2163 g Sbst.: 0.2200 g AgBr. — 0.2549 g Sbst.: 0.0274 g MgO.

C₁₁H₁₆O₂MgBr₂. Ber. C 36.23, H 4.42, Br 43.88, Mg 6.69.

Gef. » 35.95, » 4.14, » 43.29, » 6.50.

Doppelverbindung mit *p*-Toluylaldehyd:



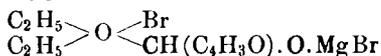
Ein weisses Pulver, welches bei 105—107° zu sintern anfängt und bei 120—122° schmilzt.

0.1341 g Sbst.: 0.1847 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂MgBr₂. Ber. C 38.15, H 4.79.

Gef. » 37.58, » 5.12.

Doppelverbindung mit Furfurol:



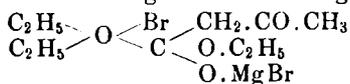
Diese Verbindung, welche eine bräunliche Farbe hat, begann bei 164° zu sintern unter gleichzeitiger Zersetzung.

0.1204 g Sbst.: 0.1350 g CO₂, 0.0366 g H₂O.

C₉H₁₄O₃MgBr₂. Ber. C 30.48, H 3.98.

Gef. » 30.58, » 3.40.

Doppelverbindung mit Acetessigester:



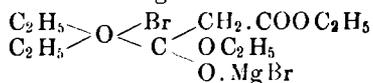
Die Verbindung ist eine weisse, etwas blättrige Substanz, welche bei 146—148° ziemlich glatt schmilzt.

0.1262 g Sbst.: 0.1457 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₄MgBr₂. Ber. C 30.89, H 5.18.

Gef. » 31.49, » 5.51.

Doppelverbindung mit Malonsäureester:

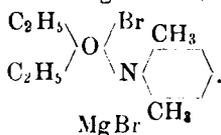


Ebenfalls ein weisses Pulver vom Schmp. 128—129°, nachdem schon bei 124° Sintern eingetreten ist.

0.2415 g Sbst.: 0.0197 g MgO.

C₁₁H₂₂O₅MgBr₂. Ber. Mg 5.82. Gef. Mg 5.56.

Doppelverbindung mit α,α-Lutidin:



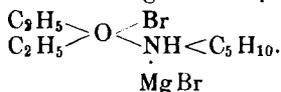
Diese Verbindung hat ein gelblich-weisses Aussehen; bei 161° wird sie zähe und schmilzt langsam von 168—230°.

0.1588 g Sbst.: 0.2135 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₁₁H₁₉ONMgBr₂. Ber. C 36.12, H 5.23.

Gef. » 36.66, » 4.96.

Doppelverbindung mit Piperidin:



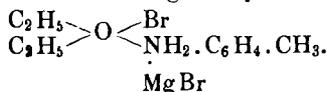
Diese rein-weisse Verbindung schmilzt bis 270° nicht.

0.1291 g Sbst.: 0.1482 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₉H₂₁ONMgBr₂. Ber. C 31.44, H 7.61.

Gef. » 31.31, » 7.66.

Doppelverbindung mit *p*-Toluidin:



Diese weisse Verbindung sintert bei 225° unter Schwarzfärbung.

0.2497 g Sbst.: 9.4 ccm N (28°, 770 mm).

C₁₁H₁₉ONMgBr₂. Ber. N 3.84. Gef. N 4.19.

Die Doppelverbindung mit Aceton, eine gelbliche, zerfliessliche Masse, war zur Analyse ungeeignet.

Einwirkung von Magnesium auf Jod und Aether.

Zu einer ätherischen Lösung von Jod wird die berechnete Menge Magnesium hinzugefügt. Die Reaction ist viel träger als bei der Anwendung von Brom. Auch hier resultirt nach Auflösung des Magnesiums die entstandene Oxoniumverbindung $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 & \searrow & \text{O} & \swarrow & \text{J} \\ & & & & \text{MgJ} \end{matrix}$ als ein dickes Oel, aus welchem beim Stehen schöne Krystalle von Jodmagnesium auskrystallisiren.

Von Analysen der mit der ätherischen Lösung dieser Oxoniumverbindung hergestellten Doppelverbindungen, z. B. mit Benzaldehyd und Lutidin, musste wegen der grossen Unbeständigkeit derselben abgesehen werden

Einwirkung von Calcium auf Brom und Aether.

Berechnete Menge feiner Calciumschnitzel, welche vor Oxydation sorgfältig geschützt sein müssen, wurden in die gekühlte, ätherische Bromlösung eingetragen. Nach einigen Minuten beginnt eine ziemlich lebhafte Reaction, welche aber bald wesentlich nachlässt, sodass dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden muss. Es hinterbleibt eine gelbbraune, krystallinische Masse, welche noch nicht in Reaction getretene Calciumtheilchen einschliesst, weshalb sie noch zwei bis drei Mal mit ätherischer Bromlösung behandelt werden muss. Nach dem Waschen und Trocknen ist diese durch Spuren von Flüssigkeit zersetzliche Oxoniumverbindung $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 & \searrow & \text{O} & \swarrow & \text{Br} \\ & & & & \text{Ca Br} \end{matrix}$ gelblichweiss und nur in grösseren Mengen von absolutem Aether löslich.

Die Verbrennung ergab in Folge geringer, mechanisch beigemengter Calciumpartikel stets um 2–3 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Die ätherische Lösung lieferte mit Piperidin eine weisse, pulvrige Verbindung.