

716. R. Abegg: Zur Theorie der Grignard'schen Reactionen.

(Eingegangen am 24. November 1905.)

An anderer Stelle¹⁾ habe ich ausgeführt, wie die Annahme polarer Valenzen nicht nur bei den anorganischen Verbindungen werthvoll ist, sondern auch im Gebiete der organischen Chemie mancherlei brauchbare Gesichtspunkte zum Verständniss der Reactionen liefern kann.

Da die Grignard'sche Reaction allgemeines Interesse gewonnen hat und bei ihr die Verhältnisse besonders klar zu liegen scheinen, so sei es mir erlaubt, an ihr meine Ansichten in Kürze darzulegen.

Ich führte bereits a. a. O. aus, dass die Alkylgruppen amphoterer Charakter besitzen, da sie nach Ausweis der Hydrolysenergebnisse in den Halogenalkylen (R.Hlg) positiv, in den Metallalkylen (z. B. MgR₂) negativ fungiren: positives Alkyl giebt bei der Hydrolyse Alkylhydroxyd (Alkohol), negatives Alkylwasserstoff.

Welche polare Natur besitzen nun die Componenten der Grignard'schen Verbindungen R.Mg.Hlg²⁾? Die Hydrolyse ergiebt R.H und Mg(OH)Hlg, also ist R negativ und der Complex [MgHlg] positiv.

Durch den Eintritt des Metalls in das Halogenalkyl ist das organische Radical also von seiner ursprünglich positiven Rolle in die negative gedrängt worden, eine Function übrigens, zu der es — nach dem ganzen chemischen Verhalten solcher Verbindungen zu schliessen — viel weniger qualificirt ist.

Die gleichzeitige Tendenz nun 1. des Alkyls, seiner ausgesprochen negativen Rolle durch Uebertritt in eine Bindung von weniger ausgeprägter Polarität (= geringem Ionisationsgrad) wieder ledig zu werden und 2. des positiven Complexes [MgHlg], einen geeigneteren negativen Valenzgenossen (= stärker elektroaffines Ion) als das Alkyl zu finden, ist offenbar die treibende Kraft aller Grignard'schen Reactionen³⁾:

1. Wasser reagirt als H⁺.OH⁻ mit R⁻[MgHlg]⁺ unter Bildung von R-H⁺ und [MgHlg]⁺OH⁻.

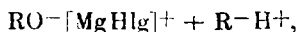
2. Alkohole R⁺O⁻-H⁺ können als amphotere Stoffe einwerthig nach den beiden Typen R⁺OH⁻ (basisch) oder RO⁻H⁺ (sauer) reagiren. Dass der letztere Typus hier, wie auch sonst, bevorzugt

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 39, 369 ff. [1904].

²⁾ Im Folgenden soll R irgend ein einwerthiges Alkyl bedeuten, ohne dass verschiedene Alkyle unterschieden werden. Hlg = Halogen.

³⁾ Eine willkommene Zusammenstellung derselben von Schmidt, Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge 10, S. 68-146 [1905] (Heft 3 und 4) citire ich im Folgenden abgekürzt mit »Schmidt«.

wird, indem H ein stärkeres Kation als R ist, zeigt die Bildung der Verbindungen:



in denen der negative Theil RO^- des Alkohols das Alkyl der Grignard'schen Verbindung ersetzt.

3. In den Aminen scheint sich, wie in den Alkoholen, Wasserstoff positiver als die Alkyle zu verhalten, wenigstens gehen diese mit Stickstoff vereint als negatives Radical an $[\text{MgHlg}]^+$. Die Amine spalten sich also in die polaren Bestandtheile:



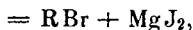
4. Die Alkyl-Haloïde und -Sulfate sind von so ausgeprägter Polarität, dass man sie fast als ionisirt in R^+ und das betreffende Anion betrachten kann. Sie reagiren daher, indem ihr R^+ mit dem R^- der Grignard'schen Verbindung zu einem Kohlenwasserstoff R.R sich vereinigt, in welchem kaum mehr von einer verschiedenen Polarität (oder Ionisation) der beiden R die Rede sein kann. Der positive Rest $[\text{MgHlg}]^+$ erhält gleichzeitig ein starkes Anion zur Compensation seiner $+$ -Polarität.

5. Mannigfach sind die Grignard'schen Reactionen, in denen ein Carbonylsauerstoff der Angriffspunkt des positiven Radicals $[\text{MgHlg}]^+$ ist. Sie alle lassen sich gemeinsam so darstellen, dass unter Aufrichtung des Sauerstoffatoms seine eine (negative) Valenz von dem $[\text{MgHlg}]^+$ engagirt wird, während gleichzeitig das R^- der Grignard'schen Molekel in dem organischen Rest durch die freigeordnete C-Valenz festgelegt wird. Dass diese Valenz positiv fungirt hatte, erhellt durch ihre vorherige Bindung an den negativen Sauerstoff. So entspricht also auch hier die Neuordnung der Valenzen einem stabileren Zustand, indem für die relativ starke $+$ -Elektroaffinität des Mg statt der schwachen $-$ -Elektroaffinität des R die starke der O-Bindung eintritt, und zugleich die schwach $-$ -polare R-Valenz von der ebenso schwach $+$ -polaren C-Valenz gebunden wird.

6. Sehr charakteristisch ist die Substitution der stärkeren Halogene durch das schwächste Jod¹⁾ mittels der Grignard'schen Verbindung, z. B.



und nicht etwa



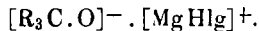
und zwar offenbar, weil wegen der schwächeren negativen Polarität des Jods dieses statt des Broms in die viel weniger ionisirte Alkylverbindung gedrängt wird.

¹⁾ Schmidt, 84.

7. Die Reaction von Säureestern¹⁾ giebt einen interessanten Aufschluss über die polare Constitution ihrer Componenten. Carbon-säuren, wie ihre Ester, kann man nämlich ebenfalls als amphotere Stoffe auffassen²⁾, die nach den beiden Typen

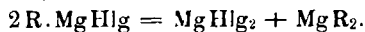
$R.COOR = I. [R.CO]^-R^+$ und $= II. [R.CO]^+[OR]^-$
polar zerfallen (oder ionisirt werden) können.

Das letztere, auf den ersten Blick etwas merkwürdig anmuthende, aber von Euler wie Goldschmidt besonders befürwortete Schema entspricht jedenfalls dem, wie die Ester mit der Grignard'schen Verbindung reagiren: Sie spalten sich zwischen den beiden *O*-Atomen, und das negative Oxalkyl OR^- ersetzt in einer ersten Molekel von $R.MgHlg$ das R unter Bildung von $[MgHlg]^+[OR]^-$, während eine zweite Molekel Grignard'scher Verbindung mit dem Carbonylsauerstoff des $R.CO$ -Restes wie unter 5. reagirt und gleichzeitig das R der ersten Molekel verwendet zur Bildung von



8. Auch die Einlagerung von CO_2 , COS und SO_2 in den organischen Theil der Grignard'schen Verbindungen³⁾ trägt offenbar dem Bedürfniss des organischen Restes Rechnung, der ihm durch das Magnesium aufgezwungenen negativen Function besser gerecht werden zu können.

9. Mit organischen Halogenverbindungen⁴⁾ ergiebt die Wechselersetzung den Uebergang des stark negativen Halogens an Magnesium unter Eintritt des Alkyls der Grignard'schen Verbindung in die organische Molekel. Als Specialfall gehört hierher auch die gegenseitige Reaction⁵⁾ von



Die vorstehenden Bemerkungen werden genügen, um die Durchführbarkeit und Brauchbarkeit meiner Auffassung zu belegen. Man ist sogar in der Lage, durch Vergleiche ein Urtheil über die Abstufungen der Polarität (Elektroaffinität) der verschiedenen organischen Radicale zu gewinnen. So lehrt z. B. die Reaction⁶⁾

$2[R.NH]^- . [MgJ]^+ + [R.CO]^+[OR]^- = [MgJ]^+[OR]^- + \dots$,
dass der Rest Oxalkyl (OR) stärker negativ ist als Alkylamino ($R.NH$), den er aus der Verbindung mit Magnesium verdrängt.

¹⁾ Schmidt, 88, 109.

²⁾ Vergl. Abegg, Zeitschr. für Electrochem. 10, 189 [1904]; H. Euler, F. Goldschmidt, ibid. S. 221.

³⁾ Schmidt, S. 92, 110 ff.

⁴⁾ Schmidt, 76, 113 u. a.

⁵⁾ Es wäre wichtig, festzustellen, ob hier nicht ein Gleichgewicht erreicht werden kann.

⁶⁾ Schmidt, 126.

Analoge Schlüsse auf die Elektroaffinität der Metalle ergeben die Umsetzungen der Organomagnesiumverbindungen mit den Haloïden anderer Metalle¹⁾, wie Pb, Hg, Tl, die in völligem Einklang mit elektrochemischen Ergebnissen²⁾ die grösste Positivität für Magnesium ergeben; denn das schwach elektroaffine Alkyl R geht in allen diesen Fällen vom Magnesium zu dem anderen Metall über. Die unter 6. besprochene Reaction zeigte Analoges für die Elektroaffinität der Haloïde.

Das Hauptinteresse verdient die oben angedeutete Betrachtungsweise wohl deshalb, weil sie die Möglichkeit nahelegt, den Ablauf organischer Reactionen nach bekannten elektrochemischen Grundsätzen theoretisch zu erklären, wenigstens in den Fällen, wo, wie hier, ein Atom oder Atomcomplex von stark ausgesprochener Elektroaffinität theilhaftig ist, da diese die Polarität des organischen Bestandtheils kenntlich macht.

Aus dem Studium der doppelten Umsetzungen, wie Hydrolyse³⁾, Alkoholyse⁴⁾, Aminolyse⁵⁾ und anderen Gesichtspunkten⁶⁾, lässt sich aber vielfach auch in anderen Fällen ein Anhalt für die elektrochemischen Functionen derjenigen Spaltstücke einer Molekel gewinnen, die bei der betrachteten Reaction getrennt werden.

Von grossem Interesse ist es dabei zu sehen, dass, genau wie bei den anorganischen Verbindungen bekannt ist, die Fähigkeit amphoterer (gleichzeitig positiver und negativer) Function mit der Schwäche jeder von beiden Functionen offenbar gesetzmässig verknüpft ist. So sahen wir hier die amphotere Natur der Alkyle Hand in Hand mit ihrer geringen Elektroaffinität, d. h. der Tendenz gehen, einen möglichst schwach polaren Verbindungsgenossen zur Bildung einer möglichst wenig polar differenzirten (ionisirten) Verbindung zu gewinnen.

Dieses Verhalten erinnert zu genau an die Umsetzungen der in messbarem Betrage ionisirten Verbindungen, als dass man nicht an eine Wesensgleichheit denken müsste. Zwischen diesen und den organischen Reactionen sind sicherlich grosse, aber gewiss lediglich graduelle Unterschiede vorhanden, und die Ionen — oder, um es vorsichtiger auszudrücken, die polaren Spaltstücke — der organischen Molekeln besitzen jedenfalls so geringe Concentrationen, dass man ihr Vorhandensein eben bisher nur indirect ermassen kann. Die Steigerung der Reactionsfähigkeit gleichzeitig mit der Steigerung der polaren

¹⁾ *ibid.* 134 ff.

²⁾ s. Nernst-Wilsmore, *Zeitschr. für Elektrochem.* 7, 254 [1901].

³⁾ A begg, *Zeitschr. für anorgan. Chem.* 39, 344 [1904].

⁴⁾ Vorländer und Tubandt, *Zeitschr. für Elektrochem.* 10, 185 [1904].

⁵⁾ H. Goldschmidt, *Zeitschr. für physikal. Chem.* 29, 89 [1899].

Gegensätze innerhalb der Molekel, so durch Einführung ausgesprochen polarer Elemente, wie Sauerstoff, Halogene, Metalle etc., giebt dem Gesagten eine ebenso starke Stütze, wie der in einigen besonders günstigen Fällen gelungene Nachweis einer noch eben messbaren Ionisation¹⁾.

Breslau, November 1905.

717. Th. Zincke und W. Prenntzell:

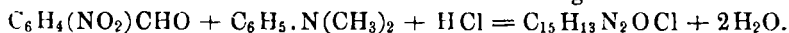
Ueber die Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 9. December 1905.)

o-Nitro-benzaldehyd und Dimethylanilin reagieren bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure in sehr eigenartiger Weise auf einander; es entsteht kein Triphenylmethanderivat wie bei Anwendung von Chlorzink³⁾, sondern eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{13}N_2OCl$.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Das Chlor ist in der Verbindung nicht als Anion enthalten; es ist fest gebunden und nicht leicht austauschbar, muss also im Kern stehen.

Der chlorhaltige Körper krystallisirt in schönen, gelben Nadeln, er besitzt schwach basische Eigenschaften und zeigt in verdünnter, alkoholischer oder ätherischer Lösung prachttvolle Fluorescenz. Was seine Constitution angeht, so kommen zunächst zwei Formeln in Be-

¹⁾ Zucker: Kullgren, Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 613 [1901]; Formaldehyd: s. Euler, diese Berichte 38, 2551 [1905]; Auerbach, ibid, 2833; Alkohol: z. B. Zeitschr. für Elektrochem. 10, 186 [1904]; Malonester: ibid.: Oxoniumverbindungen: z. B. Sackur, diese Berichte 35, 1242 [1902].

²⁾ Diese Untersuchung ist schon vor langer Zeit ausgeführt worden, eine Mittheilung aber unterblieben, weil noch weitere Versuche angestellt werden sollten. Das ist jetzt geschehen; die Reaction tritt auch mit primären Arylaminen ein, die untersuchten Verbindungen sind chlorhaltig und enthalten noch die Amidogruppe, sind aber sonst wenig charakteristisch und haben noch nicht im reinen Zustand erhalten werden können. Sehr leicht condensirt sich *o*-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen (K. Siebert, Dissert. Marburg 1903). Die entstehenden Verbindungen entsprechen den hier beschriebenen, sie sind ebenfalls als Anthranilderivate aufzufassen.

³⁾ Diese Berichte 15, 682 [1882].