

Tabelle 11.
Die Zahlen bedeuten Enol in Prozenten.

	Homogener Ester	Äther	Lösungen in Schwefelkohlenstoff	Hexan
Hantzsch	fast nur Enol	99.3	—	99.5
Meyer	7.71	27.1	32.4	46.4
Knorr, Rothe, Averbek	2	9.5	24.5	31

Nach den Methoden, welche uns zur Isolierung und Untersuchung der desmotropisomeren Acetessigester gedient haben, sind in meinem Laboratorium von mir und meinen Schülern Vorversuche mit anderen tautomeren Verbindungen in großer Zahl ausgeführt worden. Es hat sich ergeben, daß viele dieser Substanzen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylessigester, einige substituierte Acetessigester u. a., aus Lösungen beim starken Abkühlen ebenso wie Acetessigester einen Gemengteil auskristallisieren lassen.

Bei einigen tautomeren Substanzen, wie beim Acetylaceton, konnte schon durch Ausfrieren und Auspressen eine Trennung in zwei Bestandteile von sehr verschiedenem Brechungsvermögen bewirkt werden.

Ich teile diese Vorversuche mit, um mir und den bei diesen Arbeiten beteiligten Herren eine ungestörte Weiterführung dieser Untersuchungen zu sichern.

K n o r r.

156. G. Stadnikoff:

Über den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von magnesium-organischen Verbindungen.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 22. April 1911.)

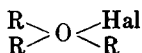
In meinen früheren Abhandlungen¹⁾ habe ich gezeigt, daß für die Entstehung und die Umwandlungen von Derivaten der Amino-, Imino- und Nitrilo-säuren eine intermediäre Bildung von Verbindungen des Ammoniumtypus angenommen werden muß. Es war sehr interessant, parallel mit den Versuchen auf diesem Gebiet auch Umwandlungen von organischen Sauerstoffverbindungen zu studieren, um eine experimentelle Stütze für die Ansicht zu finden, daß einige, wenn nicht

¹⁾ B. 41, 4365 [1908]; 44, 38 [1911].

alle Sauerstoffverbindungen bei ihren Umsetzungen mit anderen Stoffen intermediäre Oxoniumverbindungen bilden. In dieser Richtung muß die Grignardsche Reaktion vor allem aufgeklärt werden.

Nachdem W. Tschelinzeff¹⁾ gezeigt hat, daß dem Äther in der Grignardschen Reaktion die Rolle eines Katalysators zukommt, war es sehr wichtig, auch die Frage, was für eine Verbindung der Äther mit Halogenalkyl bildet, aufzuklären.

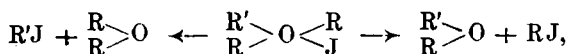
W. Tschelinzeff hat bei dieser Reaktion die Bildung von Oxoniumverbindungen



angenommen; aber es wurde bis jetzt keine experimentelle Stütze für die Richtigkeit dieser Auffassung beigebracht, und deshalb sagt auch J. Schmidt²⁾: »wenn bei Anwendung von Äther die Entstehung von Zwischenprodukten der Formel $\begin{array}{c} \text{R} > \text{O} < \text{R} \\ \text{R} > \text{O} < \text{Hal} \end{array}$ noch zweifelhaft erscheinen kann . . .«

Meine theoretischen Anschauungen, über welche ich etwas später an anderem Ort berichten will, führen mich zu dem Schlusse, daß Tschelinzeffs Ansicht richtig ist, und zeigen mir gleichzeitig einen Weg, auf welchem ich eine experimentelle Stütze dieser Auffassung finden kann.

Bildet ein Halogenalkyl mit dem Äther wirklich eine Oxoniumverbindung der obigen Art, so kann man einen Äther finden, dessen Oxoniumverbindung in verschiedenen Richtungen dissoziieren und deshalb verschiedene magnesiumorganische Verbindungen bilden wird. Wird z. B. Halogenalkyl RJ auf Magnesium bei Gegenwart eines Äthers $\text{R}' \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ einwirken, so muß sich die Oxoniumverbindung $\begin{array}{c} \text{R}' > \text{O} < \text{R} \\ \text{R} > \text{O} < \text{J} \end{array}$ bilden; diese Oxoniumverbindung wird dann in zwei Richtungen dissoziieren,



und zwei Magnesiumverbindungen RMgJ und $\text{R}'\text{MgJ}$ bilden. Die Entstehung von zwei verschiedenen magnesiumorganischen Verbindungen bei der Grignardschen Reaktion wird also eine Bestätigung der Bildung von Oxoniumverbindungen beibringen.

Zu diesem Zweck muß man einen Äther mit zwei nach ihrer Masse sehr verschiedenen Alkylen nehmen. Ich habe die Reaktion von Magnesium und *n*-Propyljodid bei Gegenwart von Triphenyl-

¹⁾ B. 37, 3534 [1904].

²⁾ »Die organischen Magnesiumverbindungen« usw., Stuttgart 1905.

methyl-äthyl-äther durchgeführt und dabei die Bildung von Triphenylmethyl-magnesiumjodid und Propyl-magnesiumjodid konstatiert.

Experimenteller Teil.

14.4 g (1 Mol.) Triphenylmethyl-äthyl-äther und 17 g (2 Mol.) Propyljodid wurden in 100 g Xylol gelöst und zu dieser Lösung 2.4 g Magnesiumpulver gebracht. Das Gemisch wurde auf dem Luftbade in Wasserstoffatmosphäre bis zum schwachen Sieden erhitzt, und nach zehn Minuten war die Reaktion beendet. Die Xylollösung färbte sich gelb, und am Boden schied sich ein gelber Niederschlag von Triphenylmethyl-magnesiumjodid aus.

In das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann Kohlendioxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade eine Stunde lang eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit 100 ccm Wasser versetzt und dann mit 10-prozentiger Schwefelsäure angesäuert; dabei entwickelte sich eine ziemlich große Gasmenge.

Die Xylollösung wurde von der wäßrigen abgetrennt und mit Natriumsulfat entwässert. Bei der Destillation fing die Xylollösung an, bei 102° überzugehen; die Lösung enthielt also keinen flüchtigen Äther (Propyl-äthyl-äther), welcher bei dem stürmischen Sieden des Reaktionsgemisches bei seiner Entstehung sich verflüchtigen konnte. Das Xylol wurde dann auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Natronlauge unter Schmidlins Bedingungen¹⁾ bearbeitet.

Beim Ansäuern der erhaltenen alkalischen Lösung schied sich keine Triphenylessigsäure aus. Da die dieser Säure entsprechende magnesiumorganische Verbindung nur bei bestimmten Bedingungen entsteht, so konnte ihre Bildung bei diesem Versuche trotz der Anwesenheit in dem Reaktionsgemisch des Triphenylmethyl-magnesiumjodids leicht unterbleiben.

Der nicht in Natronlauge lösliche Rückstand wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich dünne Blättchen vom Schmp. 93—94° aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz bei 94—95°.

0.2070 g Sbst.: 0.7094 g CO₂, 0.1220 g H₂O.

C₁₉H₁₆. Ber. C 93.38, H 6.62.

Gef. » 93.48, » 6.59.

Es war also Triphenylmethan; Ausbeute 7 g.

Die Mutterlauge vom dem Triphenylmethan wurde auf dem Wasserbade bis zum halben Volumen eingedampft; nach dem Erkalten

¹⁾ B. 39, 636 [1906].

schieden sich aber keine Krystalle mehr aus. Bei dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welchem ein Öl beigemischt war; nach dem Abpressen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 1.5 g Triphenylmethyl-äthyl-äther, welcher bei 83—84° schmolz, erhalten.

Aus der sauren, wäßrigen Lösung wurden nach entsprechender Aufarbeitung drei Fraktionen Silbersalze erhalten.

Erste Fraktion:

0.2795 g Sbst.: 0.1557 g Ag.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. Ag 55.34. Gef. Ag 55.71.

Zweite Fraktion:

0.3530 g Sbst.: 0.1950 g Ag.

Gef. Ag 55.24.

Dritte Fraktion:

0.1821 g Sbst.: 0.1008 g Ag.

Gef. Ag 55.35.

Es entstand also bei diesem Versuche nur Buttersäure.

Nachdem ich diese Arbeit beendet hatte, erschien eine sehr interessante Mitteilung von Prof. Dr. A. Werner¹⁾ über räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungsreaktionen; in dieser Abhandlung kommt Werner unter anderem zu dem Schlusse, daß auch bei den Umsetzungen der organischen Verbindungen der räumliche Ort, an den sich der eintretende Substituent begibt, nur abhängig sein wird von der Richtung, nach der das Zentrumatom seine anziehende Wirkung ausübt, nicht aber von der Stellung der substituierten Gruppe. Diesem Schlusse werden sich meiner Meinung nach alle Arbeiter auf dem Gebiete der organischen Chemie anschließen, denn er folgt notwendig aus der Annahme, nach welcher vielen Substitutionsreaktionen bei organischen Verbindungen Assoziationserscheinungen vorgehen. In dieser Hinsicht liefern die Umsetzungen von Derivaten der Iminosäuren, sowohl als diejenigen des Triphenylmethyl-äthyl-äthers eine genügende Bestätigung der obigen Annahme, so daß es mir schon im Jahre 1909 möglich war, bezüglich einer Arbeit »Über die Umsetzung von Derivaten der Iminosäuren mit α -Oxynitrilen«²⁾ mich in folgender Weise zu äußern: »hier liegt eine typische Umsetzungsreaktion vor, bei welcher der Umsetzung ein Assoziationsprozeß mit nachfolgendem Zerfall der gebildeten unbeständigen Verbindungen vorgeht«.

Moskau, April 1911.

¹⁾ B. 44, 873 [1911].

²⁾ *Ж* 41, 887.