

Entstehung einer Acetyl-schwefelsäure, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, sprachen. Wie weit eine solche Ansicht den Tatsachen gerecht wird, scheint uns nach den Beobachtungen an der Benzoesäure noch recht zweifelhaft. Wir verhehlen uns zwar nicht, daß unser Befund nicht ohne weiteres auf aliphatische Säuren übertragen werden kann, um so weniger, als bei den Derivaten der Benzoesäure die Wirkung eines Schwefelsäure-Zusatzes auf den Gang der Acylierung viel weniger deutlich in Erscheinung tritt, als bei der Acetylierung nach Franchimont-Skraup. Aber die Beobachtung von O. Aschan und E. Europäus¹⁾, daß auch Acetylchlorid mit völlig wasserfreier Schwefelsäure keinen Chlorwasserstoff entwickelt, spricht doch sehr dafür, daß auch bei der Essigsäure die Verhältnisse ähnlich wie bei Benzoesäure liegen, daß also zunächst einfache Additionsprodukte, nicht gemischte Säure-anhydride, entstehen. Daß solche Additionsprodukte die katalytische Wirkung des Schwefelsäure-Zusatzes ebenso gut zu erklären vermögen, darüber kann aber kaum ein Zweifel sein.

**193. Jakob Meisenheimer und Johannes Casper:
Über die Konstitution der Grignardschen Magnesium-
verbindungen.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 10. Mai 1921.)

Nach den Analysen von E. E. Blaise²⁾ und von V. Grignard³⁾ kommt den bei der Einwirkung von Magnesium auf Alkylhalogenide in ätherischer Lösung entstehenden (Grignardschen) organischen Magnesiumverbindungen die Zusammensetzung $\text{Alk}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Hlg} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu. A. v. Baeyer und V. Villiger⁴⁾ stellten dafür die Konstitutionsformel I. auf, die von Grignard⁵⁾ in Formel II. abgeändert wurde.



W. Tschelinzeff⁶⁾ zeigte später in einer gründlichen Untersuchung, daß die nach der üblichen Grignardschen Methode darge-

¹⁾ B. 46, 2163 [1913].

²⁾ C. r. 132, 839 [1901]. Es können in dieser kurzen Mitteilung der Platzersparnis wegen nur die wichtigsten Arbeiten aus der umfangreichen Literatur zitiert werden. Eine Zusammenstellung der älteren Anschauungen nebst zahlreichen Literaturangaben findet man bei J. Schmidt, Ahrensche Sammlung chemischer Vorträge 10, 67 [1906] und 13, 357 [1908].

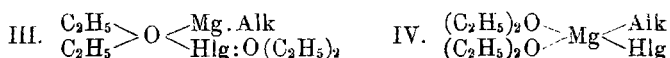
³⁾ A. ch. [7] 24, 441 [1901]. ⁴⁾ B. 35, 1202 [1902].

⁵⁾ C. r. 136. 1262 [1903]; Bl. [3] 29, 944 [1903].

⁶⁾ B. 39, 773 [1906].

stellten Magnesiumverbindungen nicht eine, sondern zwei Molekeln Äther enthalten, also nach der Formel $\text{Alk. Mg. Hlg} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zusammengesetzt sind, und formulierte nunmehr, in Anlehnung an Baeyers Formel nach III. Die Tschelinzeffsche Konstitutionsformel ist so unwahrscheinlich, daß sie einer eingehenden Diskussion und Widerlegung nicht bedarf; aber auch die Baeyersche (I.) bzw. Grignardsche (II.)¹⁾ Formel ist, selbst wenn man davon absieht, daß sie für die Anlagerung der zweiten Äther-Molekel keine Erklärung gibt, wenig befriedigend, denn sie wird der Reaktionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen nur in sehr unvollkommener Weise gerecht.

Dagegen werden die Grignardschen Reaktionen in ausgezeichneter Weise verständlich²⁾, wenn man die organischen Magnesiumverbindungen als Komplexverbindungen³⁾ des Magnesiums betrachtet, in denen das Magnesium als Zentralatom mit der Koordinationszahl 4 auftritt, wie das die Formel IV. zum



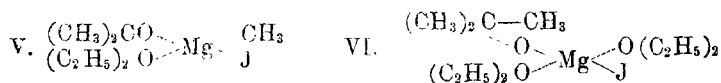
Ausdruck bringt. In dieser Formulierung sind also das Alkyl und das Halogen durch Hauptvalenz, die beiden Äther-Molekeln durch Nebervalenz an das Magnesium gebunden. Läßt man auf eine derartige Verbindung (Methyl-magnesium-jodid) ein Keton, einen Aldehyd usw. einwirken, so verdrängt diese dem Äther an Reaktionsenergie weit überlegene Substanz (Aceton) zunächst eine Äther-Molekel aus

¹⁾ Grignard (Bl. [4] 1, 262 [1907]), hat auch eine Formel für die zwei Molekeln Äther enthaltenden Komplexe aufgestellt, die aber ebenso wenig begründet wie die Tschelinzeffsche ist.

²⁾ Insbesondere, wie man ohne weitere Erläuterung aus der folgenden Auseinandersetzung erkennen wird, auch die Reaktion, die den Anstoß zur Aufstellung (V. Grignard, C. r. 136, 1260 [1903]) der Grignardschen Formel (II) und zu langen Erörterungen (V. Grignard, Bl. [4] 1, 256 [1907]; W. Tschelinzeff, C. r. 144, 88 [1907]; J. pr. [2] 89, 86 [1914]; E. E. Blaise, Bl. [4] 1, 610 [1907]; G. Stadnikoff, J. pr. [2] 88, 1 [1913]) über die Konstitution der Organomagnesiumverbindungen gegeben hat, nämlich das Verhalten von Äthylendioxyd gegen die Grignardschen Verbindungen.

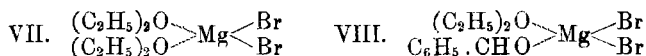
³⁾ In der Literatur ist die Möglichkeit einer derartigen Auffassung schon verschiedentlich kurz gestreift worden. Der Gedanke, die Organomagnesiumverbindungen vom Standpunkt der Wernerschen Koordinationslehre zu betrachten, ist von W. Tschelinzeff (B. 38, 3665 [1905]) flüchtig erwogen worden; daß die Umsetzungen mit Carbonylverbindungen auf einer vorübergehenden Nebervalenz-Bindung an den Magnesiumkomplex beruhen, hält F. Straus (A. 393, 241 Anm. [1912]) für möglich.

dem Komplex unter Bildung von V. Dann treten innerhalb des



Komplexes Bindungsverschiebungen ein: die Nebenvalenz-Bindung zwischen Carbonyl-Sauerstoff und Magnesium wird zur Hauptvalenz-Bindung; das auf diese Weise von dem Sauerstoff aus seiner Bindung an das Magnesium herausgestoßene Alkylradikal tritt an die gleichzeitig am Carbonyl-Kohlenstoffatom frei werdende Hauptvalenz, und die frei gewordene Koordinationsstelle am Magnesium wird durch Äther besetzt (VI.)¹⁾. Die Vorgänge bei der nachher erfolgenden Zersetzung mit Wasser in die bekannten Reaktionsprodukte bedürfen keiner Erläuterung.

Die Formel VI. findet eine vorzügliche Stütze in den von F. B. Ahrens und A. Stapler²⁾ analysierten Komplexverbindungen zwischen Magnesiumbromid und Aldehyden, Ketonen und Aminen. Magnesiumbromid und Magnesiumjodid³⁾ kristallisieren aus absolut-ätherischer Lösung mit zwei Molekeln Äther (VII.). Läßt man darauf Aldehyde einwirken, so entstehen Verbindungen, die auf eine Molekel



MgBr₂ eine Molekel Äther und eine Molekel Aldehyd enthalten; diesen Verbindungen kommt aber ohne Zweifel nicht die ihnen von Ahrens und Stapler zugeschriebene Konstitution zu, sondern Formel VIII. Eine der Umlagerung V. → VI. analoge Umschiebung der Bindungen kann hier nicht stattfinden, da die beiden Hauptvalenzen des Magnesiums bereits durch Halogen abgesättigt sind. In ähnlicher Weise sind die anderen von Ahrens und Stapler dargestellten Verbindungen zu formulieren, z. B. die Doppelverbindung mit Piperidin nach IX. (S. 1661) usw.

¹⁾ Grignard, A. ch. [7] 24, 449 [1901], findet allerdings die Zusammensetzung CH₃.CO.CH₃, CH₃.MgJ, 1 Äther, aber das analysierte Präparat war vorher 24 Stdn. im Vakuum getrocknet.

²⁾ B. 38, 3265 [1905].

³⁾ N. Zelinsky, C. 1903, II 277; B. Mentschatkin, C. 1903, II 1237; F. B. Ahrens und A. Stapler, B. 38, 3264 [1905], geben an, daß sich Magnesiumbromid und Magnesiumjodid ätherfrei aus ätherischer Lösung abscheiden, doch ist diese Angabe schon von E. E. Blaise, Bl. [3] 35, 90 [1906], richtiggestellt. Andererseits deutet Tschelinzeff, B. 39, 774 [1906], an, daß es auch eine Verbindung des Magnesiumjodids mit 4 Molekeln Äther gebe, doch ist eine Beschreibung dieser Verbindung nie erfolgt. Wohl aber existieren zahlreiche andere Komplexe, in denen das Magnesium mit einer höheren Koordinationszahl auftritt: [Mg(OH₂)₆]Br₂, [Mg(CH₃CO₂C₂H₅)₆]Br₂.

Die oben aufgestellten Konstitutionsformeln für die Organomagnesiumverbindungen geben nun eine ausgezeichnete Erklärung für das eigenartige, bisher gänzlich unverständliche Verhalten des Magnesiums gegen Allylhalogenide. Grignard¹⁾ hat festgestellt, daß Allyljodid in ätherischer Lösung lebhaft mit Magnesium reagiert, daß dabei aber nur $\frac{1}{2}$ Grammatom Magnesium auf 1 Mol. Allyljodid in Lösung geht, und daß schließlich das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln auskrystallisiert. Nach den von Grignard angeführten Jod- und Magnesium-Bestimmungen haben diese Nadeln die Zusammensetzung $C_3H_5 \cdot MgJ$, C_3H_5J ; sie besitzen nicht die übliche Reaktionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen. Später hat J. Houben²⁾ Allylbromid und -chlorid mit Magnesium reagieren lassen, sich aber mit der Feststellung der Tatsache begnügt, daß dabei — in Übereinstimmung mit Grignards Angaben — auf ein Mol. Allylhalogenid nur $\frac{1}{2}$ Grammatom Magnesium zur Auflösung gebracht wird. Wir haben die Umsetzung mit Allylbromid genauer studiert. Als Endprodukt der Einwirkung erhält man eine farblose Krystallmasse, die aber nicht etwa den Grignardschen Analysen des Jodids analog zusammengesetzt ist, sondern weiter nichts ist als die Komplexverbindung des Magnesiumbromids mit 2 Molekeln Äther von der Formel VII. Der gesamte Allylrest befindet sich in Form von Diallyl³⁾ in der ätherischen Lösung.

In einem Kolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr läßt man 30 g Allylbromid in 90 ccma absol. Äther auf 3.5 g Magnesium einwirken. Nach kurzer Zeit gerät der Äther in starkes Sieden, und gleichzeitig tritt Schichtenbildung ein. Die Reaktion hört auf, sobald das Magnesium ganz von der unteren öligen Schicht bedeckt ist. Man gießt die gesamte Flüssigkeitsmenge vom Magnesium ab und dekantiert die obere, noch Allylbromid enthaltende ätherische Schicht solange auf das Magnesium zurück, bis keine Reaktion mehr zu bemerken und nahezu alles Magnesium in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen in Eiswasser erstarrt die untere Schicht in schön ausgebildeten Krystallen. Die obere Ätherlösung wird abgegossen, die Krystalle mehrmals mit wenig absolutem Äther nachgewaschen und unter Äther aufbewahrt. Sie sind so durchaus beständig, während sie an der Luft verwitern und sich zersetzen.

¹⁾ C. r. 132, 561 [1901]. ²⁾ B. 36, 2898 [1903]

³⁾ Die Bildung von Diallyl bei der Einwirkung von Allylbromid auf Magnesium bei Gegenwart von Äther ist von R. Lespieau, A. ch. [8] 27, 150 [1912], als Darstellungsmethode für Diallyl angegeben worden, wird aber dort als Wurtzsche Synthese aufgefaßt.

Untersuchung der Krystalle. Zur Analyse wurden sie zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier 15 Min. stark abgepreßt. I. 0.5787 g Sbst. verbrauchten 34.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. 0.5773 g Sbst.: 0.2016 g $Mg_2P_2O_7$. — II. 0.2001 g Sbst. verbrauchten 12.19 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — 0.5346 g Sbst.: 0.0666 g MgO. — III. 0.2102 g Sbst. verbrauchten 12.69 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

$MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$. Ber. Br 48.10, Mg 7.32.
Gef. > 48.02, 48.69, 48.25, > 7.62, 7.51.

Die Krystalle verlieren beim Erwärmen oder im Vakuum sehr rasch an Gewicht; die sich verflüchtigende Substanz ist Äther: 32 g abgepreßte Krystalle werden in einem kleinen tarierten Destillierkolben auf dem Wasserbad erhitzt. Die Substanz schmilzt unter Aufschäumen, das nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. aufhört. Der Rückstand im Kolben ist dann zu einer festen Masse zusammengesintert; eine Wägung ergibt einen Gewichtsverlust von 6.8 g = 21.2 %. Gleichzeitig haben sich in einer eisgekühlten Vorlage ein paar ccm einer leichtbeweglichen Flüssigkeit (5.7 g) kondensiert, die durch Siedepunkt und Geruch als Äther identifiziert wird.

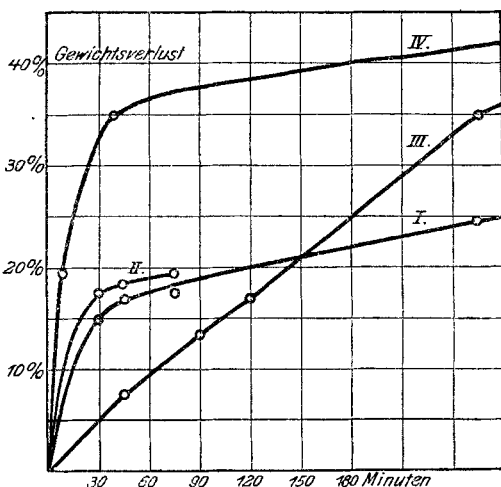
Die hinterbleibende Substanz enthält noch ein weiteres Mol Äther, das beim Zersetzen mit Wasser entweicht: der Destillierkolben wird mit Kühler und eisgekühlter Vorlage verbunden und dann die zusammengesinterte feste Masse langsam durch einen Tropftrichter mit Wasser versetzt. Unter starker Selbsterwärmung destilliert der größte Teil des flüchtigen Zersetzungsproduktes in die Vorlage. Schließlich wird die Lösung noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. In der Vorlage kondensieren sich zwei Flüssigkeiten, die untere ist Wasser, die obere wird wiederum nach dem Trocknen durch Geruch und Siedepunkt als Äther erwiesen. Ausbeute 5.2 g. Für die angewandten 32 g berechnen sich nach der Formel $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ insgesamt 14 g Äther.

Das Verhalten der Krystalle beim Lagern im Vakuum ergibt sich aus dem beigefügten Diagramm (Kurve I.). Man sieht daraus, daß das erste Mol Äther (22.3 %) fast vollständig sehr rasch, das zweite un-
gemein langsam abgegeben wird. Erst nach 4 Tagen war ein Gewichtsverlust von 36 % eingetreten, während sich für 2 Mol Äther 44.6 % berechnen. Ein Verlust an Brom tritt auch bei tagelangem Trocknen nicht ein, wie wir uns durch wiederholte Titrations-
überzeugten.

Untersuchung der ätherischen Lösung: Die von den Krystallen abgegoßene ätherische Lösung wird destilliert. Das Thermometer steigt allmählich von 35° bis etwa 45°. Bei dieser Temperatur ist alles bis auf ganz geringe Mengen eines festen Rückstandes überge-

gangen. Im Destillat wird das Diallyl durch Umwandlung in das Tetrabromid¹⁾ nachgewiesen. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ.

Genau ebenso verläuft, entgegen den Angaben von Grignard, die Reaktion zwischen Magnesium und Allyljodid: Man läßt in genau derselben Weise wie beim Allylbromid 8 g Allyljodid in 25 ccm absol. Äther auf 0.8 g Magnesium einwirken. Die Erscheinungen sind die gleichen wie dort. Die obere diallyl-haltige ätherische Lösung wird abgessogen und in ihr das Diallyl als Tetrabromid nachgewiesen; die Ausbeute ist auch hier so gut wie quantitativ. Die Krystalle werden mit wenig Äther nachgewaschen und unter Äther aufbewahrt. Zwischen Filtrierpapier abgepreßt, zeigen sie die Zusammensetzung $MgJ_2 + 2(C_2H_5)_2O$.



I. u. II. $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

III. $MgJ_2 + 2(C_2H_5)_2O$, im Vakuum bei 61° getrocknet.

IV. $MgJ_2 + 2(C_2H_5)_2O$, im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.3608 g Sbst. verbrauchten 16.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. —
0.2890 g Sbst. verbrauchten 13.29 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — 0.7990 g
Sbst.: 0.0810 g MgO.

$MgJ_2, 2(C_2H_5)_2O$. Ber. J 59.53, Mg 5.70.
Gef. » 58.32, 58.36, » 6.11.

Das Magnesiumjodid-diätherat gibt seinen Äther viel schwerer ab als das Bromid. Eine Probe verlor im Vakuum bei Zimmertemperatur binnen 30 Min. nur 0.8 und selbst nach 18 Stdn. nur 2.5 % an Gewicht. Erhitzt man im Wasserstoff-Strom unter 40–60 mm Druck auf 100°, so schmilzt die Substanz, und das erste Mol Äther (17.38 %) entweicht binnen wenigen Minuten unter Aufschäumen. Aus dem beigegebenen Diagramm (Kurve IV.) ersieht man, daß auch der dem zweiten Mol Äther entsprechende Gewichtsverlust (34.76 %) bei

¹⁾ E. Grischkewitsch-Tromitchowski, C. 1909, I 846.

dieser Temperatur schnell erfolgt. Indessen tritt dabei auch schon eine anderweitige Zersetzung ein; denn bei weiterem Erhitzen vergrößert sich die Gewichtsabnahme immer mehr, bis nach etwa 10-stündigem Erwärmen bei ungefähr 50 % Abnahme sich annähernde Gewichtskonstanz einstellt. Die so getrocknete Substanz ist in verdünnten Säuren, aber nicht in Wasser klar löslich. Die Analyse ergibt, daß bei dem Trocknen ein großer Teil des ursprünglich vorhandenen Jods (wohl in Form von Äthyljodid) sich verflüchtigt hat:

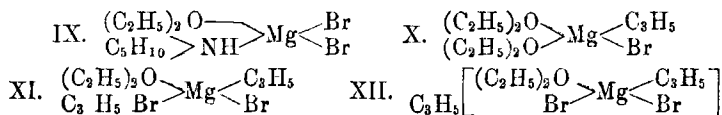
0.5485 g frisch abgepreßtes Magnesiumjodid-diätherat verbrauchten nach einem Gewichtsverlust von 49.5 % 16.15 ccm $\frac{1}{10}$ n. Silbernitrat-Lösung. — 0.5068 g Stbst. wie oben ergaben nach einem Gewichtsverlust von 50.3 % 0.0515 g MgO.

$MgJ_2, 2(C_2H_5)_2O$. Ber. J 59.53, Mg 5.70.

Gef. » 37.37, » 6.13.

Grignard hat sein auf die gleiche Weise dargestelltes Präparat vor der Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet¹⁾; sein Analysenergebnis deutet darauf, daß er das Trocknen unterbrochen hat, als knapp ein Mol Äther entwichen war.

Die Entstehung des Magnesiumhalogenids ist ohne Zweifel folgendermaßen zu deuten: Primär entsteht aus Magnesium, Allylbromid und Äther in normaler Weise $C_3H_5MgBr, 2(C_2H_5)_2O$ (X.)²⁾, welche Verbindung aber sofort mit weiterem Allylbromid unter Verdrängung einer Äther-Molekel durch Allylbromid (XI.) reagiert. In diesem Komplex ist der Allylrest der neu herantretenden Allylbromid-Molekel infolge der Bindung des Bromatoms an das Magnesium nur noch verhältnismäßig locker gebunden, was man am besten durch Formel XII. zum Ausdruck bringt: der Allylrest steht in der äußeren



Zone. Deshalb ist er leicht beweglich; sobald er in die Nähe des am Magnesium stehenden anderen Allylrestes kommt, vereinigt er sich mit diesem zu dem festen Molekelverband Diallyl. Gleichzeitig erfolgt Bindungswechsel, auch das zweite Bromatom wird durch Hauptvalenz mit dem Magnesiumatom verkettet und die Diallyl-Molekel dafür durch Nebenvalenz. Ein Kohlenwasserstoff wie das Diallyl aber

¹⁾ A. ch. [7] 24, 451 [1901].

²⁾ Ist der ätherischen Lösung von vornherein gleichzeitig ein Aldehyd, ein Keton oder ähnliches zugesetzt, so reagiert das primär gebildete Allylmagnesiumbromid in ganz normaler Weise; vergl. z. B. W. Jaworski, B. 42, 435 [1909]

ist nur zu verhältnismäßig geringer Nebenvalenz-Äußerung befähigt, daher wird er durch den energischer wirkenden Äther von seinem Platz verdrängt; so entsteht als Endprodukt VII. neben freiem Diallyl. Der ganze Vorgang ist durchaus analog der Bildung des Methylammoniumjodids aus Ammoniak und Methyljodid, nur daß in letzterem Falle die positive Methylgruppe das vom Zentralatom, dem negativen Stickstoff, angezogene Radikal darstellt, während in unserem Falle das negative Halogen von dem positiven Zentralatom, dem Magnesium, herangeholt wird:



Es bedarf noch der Erklärung, warum die Allylhalogenide¹⁾ sich so ganz anders verhalten als die Halogenide der gesättigten Alkylradikale. Es ist bekannt, daß in den Allylhalogeniden das Halogen viel reaktionsfähiger²⁾ ist als in den gesättigten Alkylhalogeniden, d. h. das Halogen ist weniger fest an den Kohlenstoff gebunden, es ist am Halogen ein vergleichsweise großer Betrag von Valenz zu anderweitiger Betätigung frei. Deshalb vermag das Allylhalogenid aus dem Komplex X. Äther zu verdrängen unter Bildung von XI., das Methyljodid z. B. aber ist dazu nicht im stande, eben wegen des geringeren Restbetrages von freier Valenz am Jod.

Andererseits aber muß man fordern, daß das Allylbromid nicht nur in dem Komplex X., sondern in jeder beliebigen Organomagnesiumverbindung vom Typus IV. Äther zu verdrängen vermag, ebenso gut wie es das Aceton usw. in den normalen Grignardschen Reaktionen tun. Das ist nun in der Tat der Fall, wie schon aus Versuchen M. Tiffeneaus³⁾ und anderer hervorgeht. Tiffeneau zeigte, daß Phenylmagnesiumjodid und Allyljodid sehr leicht mit einander nach folgender Gleichung reagieren:



Andere französische Forscher⁴⁾ haben später beobachtet, daß auch aliphatische Alkylmagnesiumhalogenide (Isoamyl- und Isobutylmagnesiumbromid) mit Allylbromid in gleicher Weise sich umzusetzen vermögen. Wir haben Allylbromid auf ätherische Lösungen von Methyl-, Äthyl- und Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen und uns überzeugt, daß in allen diesen Fällen sofort, selbst in der

¹⁾ Analog reagiert das Cinnamylchlorid, H. Rupe und J. Bürgin, B. 43, 173 [1910]. Auch Benzylchlorid dürfte sich anschließen.

²⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl., I. 1. 894 [1907].

³⁾ Bl. [3] 29, 1157 [1903]; C. r. 139, 481 [1904].

⁴⁾ Th. Barbier und V. Grignard, Bl. [3] 31, 840 [1904]; E. André, A. ch. [8] 29, 551, 554 [1913].

Kältemischung, Magnesiumhalogenid und das entsprechende Äthylen entstehen.

Allyl-benzol. Unter Kühlung mit Kältemischung läßt man 5 g Allylbromid auf eine ätherische Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, dargestellt aus 8 g Brombenzol, 20 ccm Äther und 1.4 g Magnesium, einwirken. Es tritt rasch Schichtenbildung ein, die auf Zusatz von mehr Äther deutlicher wird. Man läßt so lange in der Kältemischung stehen, bis die untere Schicht in schön ausgebildeten Krystallen erstarrt ist. Die Krystalle sind Magnesiumbromid-diätherat.

0.2107 g Sbst. verbrauchten 12.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. —
0.2220 g Sbst. verbrauchten 13.31 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

$\text{MgBr}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Ber. Br 48.10. Gef. Br 47.98, 47.92.

Der Verlauf der Ätherbestimmung ergibt sich aus der Kurve II, S. 1660. Das in der Ätherlösung enthaltene Allylbenzol wurde als Dibromid bestimmt.

Penten-(1): Aus Allylbromid und Äthyl-magnesiumbromid. Die abgeschiedenen Krystalle gaben folgende Analysenwerte:

0.1802 g Sbst. verbrauchten 10.79 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. —
0.2157 g Sbst.: 0.0790 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{MgBr}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Ber. Br 48.10, Mg 7.32.
Gef. » 47.86, » 7.99.

Auch die Bestimmung des Äthergehaltes ergab die übliche Kurve.

Es muß bemerkt werden, daß die Einwirkung von Allylhalogenid auf Alkyl-magnesiumhalogenide unter großer Wärmeentwicklung vor sich geht. Wird das Reaktionsgemisch nicht dauernd gut gekühlt, so wird die Umsetzung so heftig, daß der ganze Kolbeninhalt herausgeschleudert werden kann.

Buten-(1): Die Einwirkung von Allylbromid auf Methyl-magnesiumbromid führt zu Buten und Magnesiumbromidjodid-diätherat. Auch dieses Magnesiumsalz wurde in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

0.4822 g Sbst. verbrauchten 25.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. —
0.2222 g Sbst. verbrauchten 11.67 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

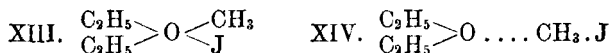
$\text{MgBrJ}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Ber. Br + J 54.52. Gef. Br + J 54.48, 54.32.

Das Salz gibt seinen Äther nur langsam ab: Beim Trocknen im Exsiccator, der dauernd evakuiert wurde, ergab sich nach $5\frac{1}{2}$ Stdn. erst ein Gewichtsverlust von 7.5 %.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Haftfestigkeit des Äthers in den drei hier dargestellten Magnesiumhalogeniden MgBr_2 , MgBrJ und MgJ_2 . Ersteres gibt das erste Mol Äther schon bei Zimmertemperatur im Vakuum in wenigen Minuten ab, das Magnesiumjodid sehr viel schwieriger und das Magnesiumbromidjodid nahezu ebenso schwer. Diese Tatsache beweist zugleich, daß es sich bei

letzterer Verbindung um ein wohl charakterisiertes chemisches Individuum, nicht etwa um ein Gemisch von Magnesiumbromid und -jodid handelt; sonst müßte $\frac{1}{4}$ des Äthers wie bei dem Bromid in wenigen Minuten abgegeben werden.

Auf Grund der oben entwickelten Anschauungen kommt man zu einer völlig lückenlosen Vorstellung über die Wechselwirkung zwischen Magnesium und Alkylhalogeniden, und außerdem wird im besonderen auch die günstige Wirkung von Äther (bezw. tertiärem Amin) auf den Vorgang verständlich. W. Tschelinzeff¹⁾ führt die katalytische Wirksamkeit des Äthers bei der Bildung der Organomagnesiumverbindungen darauf zurück, daß der Äther zunächst die Bindung zwischen Halogen und Alkylradikal lockere, durch Bildung eines Oxoniumsalzes (XIII.), das in zweiter Phase mit dem Magnesium reagiere. Eine einfache Überlegung zeigt, daß diese Vorstellung unmöglich ist: Da die drei Radikale in dem Oxoniumsalz als völlig gleichartig gebunden angenommen werden müssen²⁾, dürfte aus Magnesium und Methyljodid in äthylätherischer Lösung nicht reines Methyl-magnesiumjodid entstehen, sondern man müßte ein Gemisch von Methyl- und Äthyl-magnesiumjodid erhalten. Dieselben Einwendungen gelten natürlich, wenn statt des Äthers ein tertiäres Amin als Katalysator verwendet wird; als Beispiel wird hier von Tschelinzeff die Bildung des Phenyl-magnesiumjodids unter der Mitwirkung von *N*-Dimethyl-anilin beschrieben. Dabei müßte also als Zwischenprodukt das quartäre Salz $(C_6H_5)_2(CH_3)_2N.J^3)$ angenommen werden; es ist indessen eine wohlbekannte Tatsache, daß Jod-benzol sich an Dimethyl-anilin nicht zu einem quartären Ammoniumsalz anlagern läßt. In dieser Form ist also Tschelinzeffs Ansicht sicher falsch; ändert man sie aber nur wenig ab, so erscheint sie mir als eine sehr geeignete Form der Auffassung: Man muß sich nämlich vorstellen, daß die Einwirkung zwischen Amin oder Äther und Alkylhalogenid nicht bis zum fertigen Oniumsalz, sondern nur bis zur Nebenvalenz-Verbindung (XIV. bezw. XV.) fortschreitet. In



einer solchen wird das Halogen nur noch verhältnismäßig locker,

¹⁾ B. 37, 4535 [1904].

²⁾ Was von Grignard (Bl. [4] 1, 257 [1907]) in Verteidigung seiner Formel (II.) gegen diese Auffassung vorgebracht wird, ist durch nichts gerechtfertigt und widerspricht jeder experimentellen Erfahrung.

³⁾ Quartäre Ammoniumsalze reagieren aber mit Magnesium nicht, E. E. Blaise, Bl. [3] 85, 94 [1906]; V. Grignard, Bl. [4] 1, 260 [1907].

lockerer jedenfalls als im Alkylhalogenid selbst, gebunden sein. Dies Halogen muß daher besonders leicht mit dem Magnesium reagieren, es verbindet sich mit dem Magnesium, und die dann noch freie zweite Valenz des Magnesiums reißt sofort die Alkylgruppe, natürlich ebenfalls (wie das Halogen) als negativ geladenen Substituenten, an sich, ehe diese noch Zeit hat, mit dem Zentralatom eine festere Bindung einzugehen. Da das Magnesium große Neigung hat, koordinativ vierwertig aufzutreten, werden dann weiterhin noch Äther- oder Amin-Molekeln zu den bekannten Komplexverbindungen angelagert.

Ebenso wie im obigen die Grignardschen Reaktionen auf die Bildung von Koordinationsverbindungen des Magnesiums zurückgeführt sind, findet auch die Reaktion von Friedel und Crafts ihre beste Erklärung in der Annahme, daß dabei komplexe Verbindungen des Aluminiums, in welchen dem Aluminium die Koordinationszahl 4 zukommt, als Zwischenprodukte auftreten. Davon soll in einer späteren Mitteilung die Rede sein.

194. J. Halberkann: Umlagerung und Verseifung des Toluol-*p*-sulfonsäure-*p'*-anisidids und seines *N'*-Methyl-Derivates.

(Eingegangen am 26. April 1921.)

Das zu den folgenden Untersuchungen benötigte Toluol-*p*-sulfonsäure-*N*-methyl-*p*-anisidid, Schmp. 68—69°, wurde aus dem bereits bekannten Toluol *p*-sulfonsäure-*p*-anisidid¹⁾ mittels Dimethylsulfats²⁾ oder Toluol *p*-sulfonsäure-methylesters²⁾ dargestellt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure-Eisessig bei 100—150° wird es nicht verseift, vielmehr entsteht in berechneter Menge eine etwas basischere Verbindung, die auch in Substanz blau fluoresciert, bei 150° schmilzt und mit der Ausgangssubstanz isomer ist; weder 24-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge noch längeres Erhitzen wenig über den Schmelzpunkt verändert sie weiterhin. Mit Rücksicht auf andere Befunde wurde deshalb eine Umlagerung in Betracht gezogen, wobei zuerst an eine Wanderung des Methyls in den Kern gedacht wurde, die beim Erhitzen halogenwasserstoffsaurer Salze sekundärer, tertiärer und quaternärer Basen oder bei gleicher

¹⁾ O. N. Witt und G. Schmitt, B. 27, 2370 [1894]; Fr. Reverdin, B. 42, 1523 [1909]; das hier beschriebene *O*-Toluolsulfonyl-*N*-*p*-monomethyl-amino-phenol dürfte wohl die *N*-Toluolsulfonyl-Verbindung sein.

²⁾ Fr. Ullmann, A. 327, 110 [1903]; Fr. Ullmann und K. Wenner, A. 327, 120 [1903].