

301. Julius v. Braun: Bemerkung zu der Abhandlung der HHrn. J. Meisenheimer und J. Casper: Über die Konstitution der Grignardschen Verbindungen.

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. August 1921.)

Im Heft Nr. 7 der Berichte teilen die HHrn. J. Meisenheimer und J. Casper¹⁾ Überlegungen und Versuche bezüglich des Verlaufs der Grignardschen Reaktion mit, die in zwei Annahmen gipfeln: 1. daß die erste Phase der Reaktion in einer lockeren Anlagerung (durch Nebervalenz) eines carbonyl-haltigen Stoffes an das noch mit einer Molekel Äther beladene Magnesiumhalogenalkylat besteht, während die zweite Phase zu einer Umformung der Additionsverbindung in ein einheitlich durch Valenzkräfte zusammengehaltenes Molekül führt und 2. daß das Magnesium im Magnesiumhalogenalkylat mit Hilfe seiner Nebervalenzen den Verknüpfungspunkt im Additionsprodukt darstellt. Die letztere Annahme scheint mir wohlbegründet und die ganze von den Autoren entwickelte Theorie der Grignard-Reaktion stellt zweifellos eine durchsichtige Deutung des Vorganges dar.

Es sei mir nur erlaubt, was in der Arbeit von Meisenheimer und Casper nicht erwähnt wird, darauf hinzuweisen, daß die in der an erster Stelle erwähnten Annahme zum Ausdruck gebrachte Idee nicht neu ist. Ich habe — von ganz anderen Beobachtungen ausgehend — zum ersten Mal im Jahre 1917²⁾ den Gedanken ausgesprochen und ihn zwei Jahre später³⁾ auf experimentellem Wege gestützt, daß ein carbonyl-haltiger Stoff an ein Magnesiumhalogenalkylat primär sich molekular addiert, und daß sich das Additionsprodukt erst sekundär zum einheitlichen Molekül umlagert. Nur habe ich als Verknüpfungspunkt der sich addierenden Moleküle den Sauerstoff betrachtet, während Meisenheimer und Casper — und darin erblicke ich zweifellos einen Fortschritt — diese Rolle dem Magnesium zuschreiben.

¹⁾ B. 54, 1655 [1921]. ²⁾ B. 50, 1637 [1917]. ³⁾ B. 52, 1725 [1919]