

112. Jakob Meisenheimer: Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 13. Februar 1928.)

1. Die Bildung der Alkyl-magnesiumhalogenide bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Magnesium in ätherischer Lösung verläuft nicht völlig glatt, sondern es entstehen nebenher in geringem Ausmaß auch Magnesiumdihalogenide. Die unerwünschte Nebenreaktion wird durch stärkere Verdünnung und tropfenweise Zugabe des Alkylhalogenids eingeschränkt¹⁾, aber wohl nie völlig verhindert. Zur Bestimmung der Menge gebildeten Alkyl-magnesiumhalogenids sind verschiedene Methoden²⁾ in Vorschlag gebracht worden, am einfachsten und gleichzeitig genügend genau arbeitet das Verfahren von H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel und C. H. Meyers³⁾, nach welchem man die bei der Zersetzung der Grignard-Lösungen mit Wasser sich bildende Menge Magnesiumhydroxyd mit Säure titriert. Kombiniert man mit dieser Titration eine zweite, in der man die nach der Zersetzung vorhandenen Halogen-Ionen nach Volhard bestimmt, so ist auch der Umfang der Nebenreaktion festgelegt. Man findet ein Beispiel einer vollständig durchgeführten Analyse dieser Art in der auf S. 720 folgenden Abhandlung. Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn es nur darauf ankommt, das Verhältnis der Haupt- zur Nebenreaktion zu ermitteln. Man gießt dann 3–4 ccm der Äther-Lösung in einen Meßkolben klar ab, zersetzt mit Wasser und Salpetersäure von bekanntem Gehalt und füllt zur Marke auf; die geringe Menge Äther geht dabei in Lösung. Dann titriert man in einem Teil die überschüssige Salpetersäure zurück und bestimmt in derselben Probe oder einer andern⁴⁾ den Halogen-Gehalt. Das Verhältnis der verbrauchten Salpetersäure zur Silberlösung muß 1 : 1 sein, wenn ausschließlich Alkyl-magnesiumhalogenid entstanden ist.

0.9 g Magnesium, 25 ccm Äther, 4.5 g Methyljodid; etwa 3 ccm der klaren ätherischen Lösung wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Verbrauch für je 25 ccm: 12.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. Gef. $J' : OH' = 1.10 : 1$, es sind also etwa 10% des Methyljodids in Magnesiumdijodid-Diätherat⁵⁾ übergegangen. — Bei tropfenweiser Zugabe des Methyljodids wird die Neben-

¹⁾ P. Jolibois, Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 213 [1912]; E. Späth, Monatsh. Chem. **34**, 1972 [1913]; besonders genaue Untersuchungen über die günstigsten Bedingungen stammen von H. Gilman und C. H. Meyers, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 159 [1923].

²⁾ P. Jolibois, a. a. O., A. Job und R. Reich, Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1414 [1923]; M. Bredt-Savelsberg, Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 79 [1924].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 150 [1923]; als diese Mitteilung erschien, war das Verfahren im hiesigen Institut bereits im Gebrauch; vergl. Dissertation von E. Piper, Tübingen 1923.

⁴⁾ Verwendet man bei der acidimetrischen Titration Phenol-phthalein als Indicator, so ist das Halogen in derselben Probe titrierbar; dagegen wirkt das an und für sich mehr zu empfehlende Methylrot beim nachfolgenden Versuch der Titration nach Volhard störend, indem dann der Farbumschlag der Eisenrhodanid-Bildung kaum mehr zu beobachten ist.

⁵⁾ J. Meisenheimer, E. Piper und H. Lange, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 331 [1925].

reaktion stark zurückgedrängt, gef. z. B.: $J' : OH' = 1.03 : 1$. — In einer ohne Vorsichtsmaßregeln dargestellten Äthyl-magnesiumjodid-Lösung fanden wir das Verhältnis $J' : OH' = 1.2 : 1$, in einer Äthyl-magnesiumbromid-Lösung $Br' : OH' = 1.1 : 1$; bei tropfenweiser Zugabe des Äthylbromids ergaben sich in zahlreichen Fällen viel bessere Werte, meist $1.05 : 1$ oder noch günstiger. — Bei Verwendung von Alkylchloriden scheidet sich das entstehende Magnesiumdichlorid wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther so gut wie quantitativ aus, so daß die Lösungen reines Äthyl-magnesiumchlorid enthalten; tatsächlich findet man in diesem Falle das Verhältnis $Cl' : OH'$ genau $1 : 1$.

Das oben beschriebene Verfahren hat uns in Hunderten von Fällen ausgezeichnete Dienste geleistet. Natürlich kann es nur dann verlässliche Werte geben, wenn die Einwirkung von Feuchtigkeit und von Luft-Sauerstoff tunlichst ausgeschlossen ist, denn das Verhältnis Halogen zu Hydroxyl wird ja durch Zersetzung der Grignard-Lösungen infolge Verwendung feuchten Äthers und durch Oxydation der Alkyl-magnesiumhalogenide zu Alkoxyhalogeniden nicht verändert. Ganz zuverlässig kann der Wirkungswert der Grignard-Lösungen nur durch das gasanalytische Verfahren von H. Gilman und seinen Mitarbeitern⁶⁾ ermittelt werden.

Gelegentlich waren wir genötigt, Methyl- oder Äthyl-magnesiumjodid-Lösungen vor der Analyse stark mit Äther zu verdünnen; zu unserer Überraschung fanden wir, daß dann unsere Methode zu ganz anderen Werten führte. Aus der großen Zahl derartiger stets völlig analog verlaufener Versuche sei einer als Beispiel angeführt:

2.00 ccm klare, in einer Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrte Methyl-magnesiumjodid-Lösung (abgemessen in einer Bürette, die noch die Hundertstel ccm zuverlässig zu schätzen gestattete) wurden im 100-ccm-Meßkolben mit Wasser zersetzt, das ausgefallene Magnesiumhydroxyd in abgemessener, überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Marke aufgefüllt. 25 ccm davon wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und nachher nach Volhard titriert, 50 weitere ccm der Kontrolle halber zur gewichtsanalytischen Magnesium-Bestimmung verwendet (gef. 0.2050 g $Mg_2P_2O_7$). Es ergab sich, daß 1 ccm der ursprünglichen Grignard-Lösung 17.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 18.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung entsprach. $J' : OH' = 1.005 : 1$. Aus der Summe beider Titrationen errechnet sich ein Magnesium-Gehalt von 0.0438 g, aus der gewichtsanalytischen Bestimmung von 0.0448 g, also eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

0.50 ccm der gleichen Lösung wie oben wurden ferner zunächst mit etwa 10 ccm sorgfältigst entwässertem, reinstem Äther verdünnt, dann sofort mit Wasser zerlegt und titriert. Die gefundenen Werte, auf 1 ccm umgerechnet, sind: 21.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, 15.64 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. $J' : OH' = 1 : 1.34$

Durch die Verdünnung mit Äther wird mithin das Verhältnis $J' : OH'$ stark verschoben, die Summe $J' + OH'$ wenig oder vielleicht gar nicht verändert; mit andern Worten: die Menge des titrierbaren Jods wird durch die Äther-Zugabe zurückgedrängt zugunsten stärker basischer Magnesiumverbindungen. Auf eine Deutung dieser höchst merkwürdigen Beobachtung sei vorläufig verzichtet, bis durch weitere Versuche Klarheit geschaffen ist.

2. Die heute fast allgemein als gültig angenommene Zusammensetzung der Alkyl-magnesiumhalogenide, $Alk.Mg.Hlg + 2$ Äther, ist aus den calorimetrischen Messungen W. Tschelinzeffs⁷⁾ über die Vereinigungswärme der äther-freien Alkyl-magnesiumhalogenide mit Äther abgeleitet, aber bisher nicht durch direkte Analysen krystallisierter Verbindungen bestätigt. Uns ist nur eine Angabe bekannt, daß bei Verwendung von Äthyl-

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 155 [1923].

⁷⁾ B. **39**, 773 [1906].

äther als Lösungsmittel ein Organo-magnesiumhalogenid in krystallisierter Form beobachtet worden ist, nämlich das α -Naphthyl-magnesiumbromid von K. Ziegler⁸⁾, welches indessen noch nicht analysiert ist. Wir haben die Analyse nachgeholt⁹⁾ und festgestellt, daß die Verbindung 3 Mol. Krystall-Äther enthält. Von den Äther-Molekeln ist aber eine sehr locker gebunden, die Krystalle zerfließen bereits beim Abpressen zwischen Filtrierpapier unter Aufschäumen und Blasenwerfen zu einem zähen Öl und geben eine Molekel Äther im Vakuum in wenigen Minuten ab. Demnach ist auch hier die Verbindung mit 2 Mol. Äther die beständigere, und das Magnesium tritt wohl nur deshalb in diesem Falle koordinativ fünfwertig auf, weil in dem Krystallaufbau die Gitterkräfte, wie man sich vorstellen müßte, infolge einer besonderen Wirkung des Naphthylrestes, die Haftung der dritten Äther-Molekel an dem Zentralatom ermöglichen.

5 g über das Pikrat gereinigtes α -Brom-naphthalin läßt man, in 25 ccm Äther gelöst, auf 0.7 g Magnesium einwirken, wobei man die Reaktion durch Zugabe von ein wenig Äthylbromid in Gang bringt. Nach beendeter Umsetzung wird vom unveränderten Magnesium klar abgossen; die Lösung scheidet bei mehrstündigem Stehen kleine oder manchmal auch sehr schön ausgebildete, große Krystalle ab, die bei längerem Stehen im verschlossenen Kolben wieder zu einem dicken Öl zerfließen. Zur Analyse wurden die Krystalle durch Abgießen von der Mutterlauge befreit, mit wenig absol. Äther gewaschen und zur Entfernung des anhaftenden Äthers $\frac{1}{2}$ Stde. im tarierten Wägegläschen in einem mit Phosphorperoxyd beschickten Exsiccator stehen gelassen. Zahlreiche Analysen verschiedener Präparate ergaben zwischen 17.15 und 18.25% (durchschnittlich 17.74%) Brom, während die Formel $C_{10}H_7MgBr + 3 C_4H_{10}O$ 17.62% Brom fordert.

Ins Vakuum gebracht, schäumen die Krystalle auf und zerlaufen; die Blasenbildung ist nach 3—5 Min. zu Ende. Der Gewichtsverlust beträgt dann 17—18%, während sich für eine Molekel Äther 16.3% berechnen. Der Rest des Äthers verflüchtigt sich erst nach tagelangem Erhitzen auf 100° unter 20 mm Druck vollständig¹⁰⁾; Gesamt-abnahme 47.2%, auf 3 Mol. Äther berechnet 48.9%. Der Rückstand ist reines Naphthylmagnesiumbromid ($C_{10}H_7MgBr$. Ber. Br 34.55. Gef. Br 34.76). — Das Triätherat löst sich in Äther ziemlich leicht auf; läßt man derartige Lösungen allmählich verdunsten, so scheiden sich keine Krystalle mehr ab, sondern es hinterbleibt eine feste, glasige Masse von der Zusammensetzung $C_{10}H_7MgBr + 2 C_4H_{10}O$.

3. In der Hoffnung, auch Äthyl-magnesiumjodid in Krystallen zu erhalten, ließen wir konz. ätherische Lösungen dieses Stoffes in wohl verschlossenem Kolben stehen. In der Tat schieden sich schon nach einigen Tagen sehr schöne, durchsichtige Krystalle aus; die Untersuchung zeigte indessen, daß statt des erwarteten Äthyl-magnesiumjodids Jod-magnesium-äthylat¹¹⁾ vorlag, das durch Luft-Oxydation aus dem ersteren entstanden sein mußte. Die Empfindlichkeit Grignardscher Lösungen gegenüber Luft-Sauerstoff ist schon wiederholt¹²⁾ beobachtet und sehr ein-

⁸⁾ B. 54, 739 [1921].

⁹⁾ Dissertat. von Joh. Casper, Greifswald 1922, S. 17 und 54.

¹⁰⁾ Um Methyl-magnesiumjodid äther-frei zu erhalten, hat V. Grignard, Ann. Chim. Phys. [7] 24, 442 [1901], tagelang im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe auf 150° erhitzen müssen. Wir stellten fest, daß im Hochvakuum 20-stdg. Erhitzen auf 100° genügt.

¹¹⁾ Dissertat. von Joh. Casper, Greifswald 1922, S. 57; Dissertat. von E. Piper, Tübingen 1923, S. 17 und 79.

¹²⁾ F. Bodroux, Bull. Soc. chim. France [3] 31, 33 [1904]; A. E. Tschitschibabin, B. 38, 562 [1905]; A. Hesse, B. 39, 1134 [1906] und andere.

gehend kürzlich von D. Iwanoff¹³⁾, sowie von H. Gilman und A. Wood¹⁴⁾ behandelt worden; die entstehenden Stoffe sind aber noch nie direkt analysiert, und bei den einfachsten Alkylverbindungen ist die Erscheinung bisher überhaupt noch nicht näher studiert worden.

Die Analyse der obigen Krystalle ergab nicht immer die gleiche Zusammensetzung. Vielfach stimmten die Analysen auf reines Äthoxy-magnesiumjodid-Monoätherat, $C_2H_5O.MgJ$, $C_4H_{10}O$, in anderen Fällen aber wurden niedrigere Jod- und höhere Magnesiumwerte gefunden; die Krystalle müssen dann Magnesiumoxyd enthalten haben, wohl in Form eines stärker basischen Salzes (vergl. unten).

Eine aus 8 g Äthyljodid, 1.4 g Magnesium und 20 ccm Äther bereitete, vom Magnesium klar abgegossene Äthyl-magnesiumjodid-Lösung bleibt in einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben mit gut eingeschliffenem Stopfen stehen. Nach 3—4 Tagen beginnt die Abscheidung kleiner, warzenförmiger Krystalle, nach 3—4 Wochen ist eine derbe Schicht entstanden; kühlt man nun stark, so schreitet die Krystallisation wesentlich schneller voran. Man gießt die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle mit absol. Äther und preßt zwischen Filtrierpapier¹⁵⁾. Die Krystalle entwickeln mit Wasser kein Äthan, Äthyl-magnesiumjodid kann also nicht vorliegen.

0.2726 g Sbst. verbrauchten 10.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung bezw. 10.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. — 0.4082 g Sbst.: 0.3908 g CO_2 , 0.2021 g H_2O .

$C_2H_5O.MgJ$, $C_4H_{10}O$ (270.4). Ber. C 26.64, H 5.59, J 46.94.

Gef. „ 26.12, „ 5.54, „ 47.02, J': OH' = 1.01 : 1.

Bei sehr häufiger Wiederholung der Darstellung obiger Substanz fiel es auf, daß jedesmal nach Herausnahme von Krystallen die Mutterlauge viel rascher weiter krystallisierte. Wir schoben das zunächst auf die mit dem Öffnen des Kolbens verbundene vermehrte Sauerstoff-Zufuhr, aber die Analysen der nachträglich abgeschiedenen Produkte belehrten uns eines besseren: sie zeigten, daß die Zusammensetzung von der der ersten Krystallisationen verschieden war, und an Hand zahlreicher Bestimmungen ließ sich einwandfrei erweisen, daß neben dem Luft-Sauerstoff auch die Luft-Feuchtigkeit an der Beschleunigung der Krystallisation beteiligt ist und eine allmähliche Veränderung der Zusammensetzung der Ausscheidung bewirkt. Die Analysen ergaben ein Steigen des Jodgehaltes (z. B. auf 53.8%), gleichzeitiges Anwachsen des Verhältnisses J':OH' (1.38:1) und Sinken der Werte für C und H (auf 22.4 und 5.1%). Es muß demnach Magnesiumdijodid sich allmählich dem Jod-magnesium-äthylat beimengen, und zwar jedenfalls in Form von in Äther schwer löslichem Dihydrat, $MgJ_2 + 2H_2O$. Die mitgeteilten Zahlen stimmen auf ein Gemisch von 82% $C_2H_5O.MgJ.C_4H_{10}O$ und 18% $MgJ_2.2H_2O$.

Wie bereits erwähnt, erhielten wir öfter, ohne daß wir uns irgendwelcher Änderungen der Versuchsbedingungen bewußt geworden sind, als Erst-

¹³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 47 [1926].

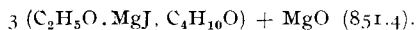
¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 806 [1926].

¹⁵⁾ Über die Vorbereitung der Substanzen zur Analyse vergl. man A. **442**, 191 [1925]. Für die Verbrennungen wurde die Substanz im geschlossenen Wägegglas gewogen; Mischen im Mischrohr mit Bleichromat ist zu vermeiden, weil dabei bereits beträchtliche Äther-Verluste eintreten. Auch während der Überführung des Schiffchens in das Rohr waren bei empfindlichen Stoffen Gewichtsverluste von einigen Milligrammen, wie wir uns überzeugten, nicht zu vermeiden, weshalb im allgemeinen die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte zu niedrig gefunden sind.

abscheidungen auch Präparate, die nach der entgegengesetzten Seite von der normalen Zusammensetzung abwichen, d. h. einen Überschuß von Magnesiumoxyd besaßen (z. B. gef. 42.2% J, $J':OH' = 1:1.78$). Solche magnesiumoxyd-reichen Präparate ergeben sich stets, wenn man Äthylmagnesiumjodid-Lösungen nicht der ruhigen, allmählichen Oxydation überläßt, sondern die Oxydation beschleunigt, indem man einen schnellen Luftstrom 2–3 Stdn. lang hindurchleitet.

Die Luft muß natürlich gut getrocknet und von Kohlendioxyd befreit sein; ferner ist es zweckmäßig, sie mit Äther-Dämpfen zu sättigen. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, so daß vorübergehendes Eintauchen in Eiswasser erforderlich wird. Bald tritt Bildung von Schichten ein, von denen die untere bei gelinder Kühlung zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Wiederholte Analysen von Proben aus verschiedenen Darstellungen entsprachen stets gut der Formel: $3(C_2H_5O.MgJ, C_4H_{10}O) + MgO$.

I. 0.2041 g Sbst.: 0.1856 g CO_2 , 0.0986 g H_2O . — 0.2505, 0.2068 g Sbst. verbraucht. 8.75, 7.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — II. 0.1584 g Sbst.: 0.1434 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.7966 g Sbst.: 27.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung, 46.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure.



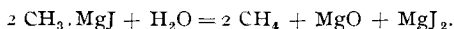
Ber. C 25.36, H 5.32, J 44.72.

Gef. „ 24.81, 24.69, „ 5.41, 5.40, „ 44.33, 44.19, 43.66.

$J':OH'$. Ber. 1:1.67. Gef. (II) 1:1.71.

Elementaranalyse und Jodgehalt stimmen zufällig auch für ein Peroxyd¹⁶⁾ $C_2H_5O.O.MgJ, C_4H_{10}O$; daher glaubten wir anfänglich, dieses in der Hand zu haben, und versuchten, auf jodometrischem Wege den Peroxyd-Sauerstoff nachzuweisen, fanden aber nur ganz geringe Mengen (0.64 statt 5.6%). Die Aufklärung brachte dann die acidimetrische Titration.

Die Mutterlaugen des „überbasischen“ Äthoxy-magnesiumjodids sind an Magnesiumdijodid angereichert; dementsprechend weisen nachträgliche Krystallisationen einen Überschuß von Jod auf (z. B. gef. $J':OH' = 1.24:1$). — Woher das Magnesiumoxyd in dem „überbasischen“ Salz stammt, ist nicht ohne weiteres verständlich. Man kann sich zwar leicht vorstellen, daß zwei Mol. $C_2H_5O.MgJ$ sich zu je einer Mol. $Mg(OC_2H_5)_2$ und MgJ_2 disproportionieren, aber die Analysen lassen keinen Zweifel, daß als Bestandteil des „überbasischen“ Salzes nicht Magnesiumäthylat, sondern nur das Oxyd in Frage kommt. Wahrscheinlich sind Spuren von Feuchtigkeit der Anlaß zu seiner Bildung; nach Th. Zerewitinoff¹⁷⁾ reagiert Wasser mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid nach folgender Gleichung:



Das Jodmagnesiumäthylat läßt sich auch durch Zugabe der berechneten Menge absol. Äthylalkohols zu einer ätherischen Lösung von Äthyl- oder Methylmagnesiumjodid gewinnen. In heftiger Reaktion entweicht Methan bzw. Äthan, das Jodmagnesiumäthylat scheidet sich als Öl ab, das beim Schütteln in einer Kältemischung sehr schön krystallisiert. Zusammensetzung und Eigenschaften sind vollkommen identisch mit dem durch langsame Luft-Oxydation gewonnenen Präparat.

Die Autoxydation von Methylmagnesiumjodid-Lösungen verläuft weniger glatt. Das Produkt der allmählichen Sauerstoff-Einwirkung

¹⁶⁾ Peroxyde sind wohl stets als erste Einwirkungsprodukte von molekularem Sauerstoff auf Alkylmagnesiumhalogenide anzunehmen; vergl. C. W. Porter und C. Steel, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2650 [1920]; H. Wuyts, Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 930 [1909]; ferner C. **1927**, I 2995.

¹⁷⁾ B. **40**, 2028 [1907].

krystallisiert so schlecht, daß wir auf die Untersuchung verzichteten. Rasche Oxydation im Luftstrom liefert ein farbloses Öl, das uns nur ein einziges Mal krystallisierte. Die Analyse spricht auch in diesem Falle für das Vorliegen eines „überbasischen“ Salzes. Peroxyd-Sauerstoff war so gut wie nicht nachweisbar.

0.3544 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.1570 g H₂O. — 0.4632 g Sbst. verbrauchten 17.00 ccm ¹/₁₀-n. Silbernitrat-Lösung.

3 (CH₃O.MgJ, C₄H₁₀O) + MgO (809.3). Ber. C 22.24, H 4.86, J 47.05.
Gef. „ 22.03, „ 4.95, „ 46.58.

Es ist uns nicht gelungen, durch Luft-Oxydation von Äthyl-magnesiumbromid zu analogen Produkten zu gelangen, wie sie oben für das Jodid beschrieben sind. Die ätherische Lösung krystallisiert zwar bei langem Stehen allmählich auch, wenschon langsamer als die des Jodids, aber was auskrystallisiert, ist nicht Brom-magnesium-äthylat, sondern Hydroxymagnesium-bromid in Form eines Ätherats. Da nicht anzunehmen ist, daß die Oxydation der Äthyl- zur Äthoxygruppe in diesem Falle unterbleibt, so muß man sich wohl vorstellen, daß unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft-Sauerstoff und Luft-Feuchtigkeit das Äthylat und das Hydroxyd nebeneinander entstehen, daß das Hydroxyd aber schwerer löslich ist und vor allem auch besser krystallisiert als das Äthylat und sich daher allein abscheidet.

Eine klar abgegossene Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, bereitet aus 8 g Äthylbromid, 2 g Magnesium und 30 ccm Äther, beginnt nach einigen Tagen, an der Glaswand kleine, aber sehr schöne Krystalle abzuscheiden; nach 4 Wochen ist so viel einer derben Krystallkruste entstanden, daß es für die analytischen Bestimmungen ausreicht.

0.1358 g Sbst.: 0.1211 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1124 g Sbst. verbrauchten 5.72 ccm ¹/₁₀-n. Silbernitrat-Lösung und 5.77 ccm ¹/₁₀-n. Salpetersäure.

HO.MgBr, C₄H₁₀O (195.3). Ber. C 24.58, H 5.67, Br 40.92.
Gef. „ 24.31, „ 5.77, „ 40.68. Br': OH' = 0.99 : 1.

Infolge des mit der Abtrennung der Krystalle von der Mutterlauge unvermeidlich verbundenen, vermehrten Luft-Zutritts wird die Krystallisation beschleunigt, so daß schon nach wenigen Tagen von neuem reichliche Mengen Krystalle abgeschieden sind. Aber diese haben nicht mehr dieselbe Zusammensetzung, es ist jetzt MgBr₂ + 2 H₂O beigemischt. Beweisend dafür ist das Ansteigen der Brom-Werte und der Rückgang der Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff. Auch verschiebt sich das Verhältnis Br': OH'. Nach wiederholter Krystall-Entnahme wurde z. B. für die 4. Krystallisation gefunden: 44.03 % Br, 21.16 % C und 5.46 % H; Br': OH' = 1.17 : 1. Die Werte decken sich mit der Annahme einer Beimengung von 9 % MgBr₂ + 2 H₂O in der analysierten Probe.

Dasselbe Hydroxy-magnesium-bromid-Ätherat entsteht, wenn man auf Äthyl-magnesiumbromid-Lösungen unter Kühlung feuchten Äther, welcher weniger als die berechnete Menge Wasser enthält, einwirken läßt, zunächst als flockige Abscheidung, die allmählich größtenteils zu prächtigen Krystallen erstarrt: doch sind die Präparate vielfach unrein, vielleicht infolge einer Beimischung von O(MgBr)₂, 2 Äther (vergl. unten). Auch das bei obigem Oxydationsversuch ursprünglich erwartete Magnesium-bromid-äthylat haben wir synthetisch, d. h. aus Äthyl-magnesiumbromid und Äthylalkohol, herstellen können. Der oben ausgesprochenen Erwartung entsprechend, krystallisiert es schlecht; es wird demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Leitet man durch ätherische Äthyl-magnesiumbromid-Lösungen eine trocknen Luftstrom, so macht sich die eintretende Oxydation durch lebhaft

Erwärmung kenntlich; es fällt ein farbloses Öl aus, das ziemlich schwierig krystallisiert. Nach 20 Min. langem Luft-Durchleiten war z. B. das Öl bei öfterer Erneuerung des überstehenden Äthers erst nach 3 Wochen, dann aber in sehr schönen Krystallen erstarrt; sie wurden durch vollständige Analyse als reines Oxy-bromid-Ätherat, $\text{MgBr}(\text{OH}), \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, erwiesen. In einem anderen Falle wurde $2\frac{1}{2}$ Stdn. lang Luft eingeleitet und die abgeschiedene, auch im Kältegemisch noch nicht völlig durchkrystallisierte Masse nach 6 Tagen abgepreßt. Den Analysen zufolge lag ein äquimolekulares Gemisch von Magnesium-bromid-hydroxyd und -äthylat¹⁸⁾ vor. Nach dem Abpressen war das Präparat trocken und pulverig; das Abwägen machte Schwierigkeiten, weil die Substanz auf der Wage an Gewicht verlor.

0.1821 g Sbst.: 0.1890 g CO_2 , 0.1021 g H_2O . — 0.3332 g Sbst. verbrauchten 15.69 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — 0.2146 g Sbst. verbrauchten 9.94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{MgBr}, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{HO} \cdot \text{MgBr}, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (418.7). Gef. Br': OH' = 1.02 : 1.
Ber. C 28.68, H 6.26, Br 38.16. Gef. C 28.32, H 6.27, Br 37.55.

Nachdem, wie bereits kurz erwähnt, Th. Zerewitinoff¹⁹⁾ festgestellt hat, daß Wasser mit Methyl-magnesiumjodid mit beiden Wasserstoffatomen reagiert, war es überraschend, daß unter obigen, von den von Zerewitinoff eingehaltenen ja allerdings wesentlich abweichenden Bedingungen das Hydroxy-bromid entstand. Um sicher zu gehen, daß ein Unterschied tatsächlich besteht, haben wir die Versuche von Zerewitinoff, d. h. die Umsetzung von Methyl-magnesiumjodid in Amyläther und Pyridin mit Wasser, nachgeprüft und können sie vollauf bestätigen. Wir überzeugten uns weiter, daß Methyl-magnesiumbromid sich ebenso verhält:

0.1332 g Wasser wurden mit absolut trockenem Pyridin²⁰⁾ auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm der Lösung gaben in dem Apparat von Zerewitinoff mit 5 ccm des S. 716 beschriebenen Breis von Methyl-magnesiumbromid in Amyläther 36.4 ccm Methan (17.5°, 745 mm) und in einem zweiten Versuch 34.8 ccm (18°, 745 mm). Wenn beide Wasserstoffatome des Wassers in Reaktion treten, berechnen sich 11.18 % H; gef. 11.07 und 10.56 %.

4. Amyläther als Lösungsmittel. Die Zahl der mit dem Alkyl-magnesiumhalogenid verbundenen Äther-Molekeln ist von verschiedenen Bedingungen abhängig, nicht nur, wie oben gezeigt, von dem Kohlenwasserstoffrest, sondern auch von der Natur des Halogens und besonders endlich von der Art des Äthers. Th. Zerewitinoff²¹⁾ sah bei mehrtägigem Stehen amyklätherischer Lösungen von Methyl-magnesiumjodid Krystalle sich abscheiden, denen er auf Grund einer Jod- und Magnesium-Bestimmung die Formel $\text{CH}_3\text{MgJ}, 1$ Amyläther zuteilte. Da leider eine Methan-Bestimmung mit den Krystallen nicht durchgeführt ist, bleibt es indessen zweifelhaft, ob tatsächlich diese Substanz vorgelegen hat, besonders, nachdem W. Tschelin-

¹⁸⁾ Die basischen Magnesium-halogenid-Ätherate neigen offenbar zur Bildung komplizierter Zusammenlagerungen; so ist von G. W. F. Holroyd, C. 1904, I 924, die Verbindung $\text{MgBr}_2, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{MgBr}(\text{OH}), \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ beschrieben worden.

¹⁹⁾ B. 40, 2028 [1907].

²⁰⁾ Das gut vorgetrocknete Pyridin war mit Bariumoxyd 6 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und sodann mit frischem Bariumoxyd destilliert. Es entwickelte mit Methyl-magnesiumjodid in Amyläther keine Spur Gas; vergl. Th. Zerewitinoff, B. 47, 2419 [1914].

²¹⁾ B. 41, 2244 [1908].

zef²²⁾ durch calorimetrische Messungen wahrscheinlich gemacht hat, daß Propyl-magnesiumjodid 2 Mol. Amyläther aufnimmt.

Um den Zweifel zu beheben, haben wir den Versuch von Zerewitinoff wiederholt, ohne indessen zu einem sicheren Ergebnis zu kommen. Wir erhielten leicht schöne Krystallisationen, die im Jodgehalt den Zerewitinoffschen Präparaten etwa entsprachen, aber stets viel weniger Magnesium enthielten und bei der Zersetzung mit Wasser nur geringe Mengen Methan lieferten. Die Krystalle, die wir in Händen hatten, bestanden sicher der Hauptsache nach aus MgJ_2 , 2 Amyläther, dem wechselnde Mengen Methylmagnesiumjodid, vermutlich als Diamylätherat, sowie Zersetzungsprodukte beigemischt waren.

Eine genau nach Zerewitinoff bereitete Methylmagnesiumjodid-Lösung wurde im Stickstoffstrom von den Magnesium-Resten abgegossen und im verschlossenen, paraffinierten Kolben stehen gelassen. Sie krystallisierte selbst bei mehrwöchigem Stehen, teilweise in starker Kälte, nicht; wohl aber bildeten sich Krystalle in dem mit dem Magnesium in Berührung verbliebenen Teil der Lösung, der gleichfalls unter Stickstoff aufbewahrt wurde. Nach dem Impfen trat auch in der abgegossenen Lösung rasche und reichliche Krystallisation ein, und zwar entstanden große, durchsichtige Krystalle, wie es Zerewitinoff beschreibt. Zur Analyse wurden die Krystalle 5 Min. zwischen Filtrierpapier und starkem Druck abgepreßt; sie erwiesen sich als nicht einheitlich: Die obere lockere Schicht (I) war an Magnesiumdijodid ärmer als die untere festsitzende (II).

I. 0.7004 g Sbst.: 6.0 ccm Methan (14° , 735 mm), 19.41 ccm $1/10$ -n. Silberlösung, 6.95 ccm $1/10$ -n. Salpetersäure. — II. 0.5338 g Sbst.: 5.2 ccm Methan (18° , 724 mm), 16.75 ccm $1/10$ -n. Silberlösung, 2.33 ccm $1/10$ -n. Salpetersäure.

Die Methan-Bestimmung entspricht einem Gehalt von 0.52 bzw. 0.57 % CH_4 oder von 17 bzw. 18 % $CH_3.MgJ$, 2 Amyläther. Nimmt man indessen an, daß ursprünglich die gesamte nach der Zerlegung vorhandene Menge Magnesiumhydroxyd als Grignard-Verbindung vorlag, im Verlaufe der Aufarbeitung sich aber teilweise oxydierte, so ergibt sich die Zusammensetzung: 53 % MgJ_2 , 2 Amyläther + 47 % $CH_3.MgJ$, 2 Amyläther (I) bzw. 79 % MgJ_2 , 2 Amyläther + 21 % $CH_3.MgJ$, 2 Amyläther.

Ber. I. J 35.0, Mg 4.55, J':OH' = 2.83:1. II. J 39.3, Mg 4.31, J':OH' = 7.06:1.
Gef. I. J 35.2, „ 4.58, „ = 2.80:1. II. „ 39.8, „ 4.35, „ = 7.16:1.

Als die analysierten Präparate erneut scharf abgepreßt wurden, ging der Gehalt an Magnesiumdijodid wesentlich zurück, weil unter dem hohen Druck ein Teil des Dijodids sich verflüssigte und von dem Papier aufgesaugt wurde. Trotzdem stieg der Jodgehalt, offenbar weil gleichzeitig ein Teil des (viel lockerer als Äthyläther gebundenen) Amyläthers verloren ging.

Gef. Ia. J 38.6, Mg 5.2, J':OH' = 2.44:1. — IIa. J 43.1, Mg 5.1, J':OH' = 4.2:1.

Die amylätherische Mutterlauge obigen Versuchs enthielt noch immer Magnesiumdijodid in beträchtlicher Menge. Ein zweiter Versuch ergab ein ähnliches Resultat, in einem dritten dagegen war das Verhältnis J':OH' von vornherein nahezu theoretisch (gef. 1:1.04), doch trat in diesem Falle auch bei monatelangem Stehen keine Krystallbildung ein.

Leitet man in eine amylätherische Methylmagnesiumjodid-Lösung trockne Luft ein, so bilden sich alsbald unter Erwärmung 2 Schichten. Die untere Schicht sondert allmählich Krystalle ab, doch waren diese von einer ihnen anhaftenden Gallerte nur unvollkommen zu trennen. Nach 2-maligem scharfen Abpressen entsprachen sie annähernd der Zusammensetzung $CH_3O.MgJ$, 1 Amyläther (340.4). Ber. J 37.3, Mg 6.9. Gef. J 39.4, Mg 8.1,

²²⁾ B. 41, 646 [1908].

$J':OH' = 1:1.14$. Von allen Substanzen, die wir in Händen hatten, kommt diese dem von Zerewitinoff als $CH_3 \cdot MgJ$, 1 Amyläther beschriebenen Stoff in allen ihren Eigenschaften am nächsten.

Schwerer löslich in Amyläther als Methyl-magnesiumjodid ist das Bromid; es scheidet sich sofort aus, wenn man in nicht zu verdünnter Lösung Methylbromid auf Magnesium in Amyläther einwirken läßt; allerdings haben wir es ebenfalls nicht in ganz reinem Zustande gewinnen können.

6 g Magnesium wurden in einem Claisen-Kolben mit 20 ccm über Natrium getrocknetem und im Vakuum destilliertem Amyläther übergossen, und ein langsamer Strom von Methylbromid eingeleitet. Bei gelindem Erwärmen trat nach einigen Minuten Trübung ein, und von nun an blieb die Reaktion ohne äußere Wärme-Zufuhr im Gang. Es wurden noch 80 ccm Amyläther zugesetzt und im ganzen 20 g Methylbromid im Laufe von $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter ständigem Schutz vor Luft-Feuchtigkeit eingeleitet. Von vornherein war starke Niederschlags-Bildung zu beobachten. Die Umsetzung wurde durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und schließlich zur sicheren Entfernung unveränderten Methylbromids 15 ccm Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach dem Erkalten bestand der Kolbeninhalt aus einem mäßig dicken Brei; zur Feststellung der Zusammensetzung des Niederschlags wurde ein Teil des Breis im Wasserstoffstrom durch ein gefrittetes Glasfilter abgesaugt und der graue Filter-Rückstand zwischen Filtrierpapier 5 Min. scharf abgepreßt.

0.3185 g Sbst. verbrauchten 21.99 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 17.07 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — 0.5427 g Sbst. gaben nach Zerewitinoff²³⁾ mit Wasser 44.4 ccm Methan bei 19° und 745 mm. Aus diesen Bestimmungen ergibt sich folgende Zusammensetzung des Niederschlags: 65.2 % CH_3MgBr , $\frac{1}{2}$ Amyläther + 27.5 % $MgBr_2$, $\frac{1}{2}$ Amyläther + 7.3 % MgO .

Ber. Br 42.97, Mg 14.93, CH_3 4.94, $Br':OH' = 1:1.28$.

Gef. „ 42.83, „ 14.91, „ 4.92, „ = 1:1.28.

Das Filtrat erstarrte nach starkem Einengen im Vakuum zu einem verfilzten dicken Brei schneeweißer Nadeln. Diese Nadeln bestanden wahrscheinlich aus nur noch durch wenig Dibromid verunreinigtem Methylmagnesiumbromid-Halbamylätherat; aber als sie beim Abpressen längere Zeit mit Luft in Berührung blieben, erhitzen sie sich stark und lieferten nachher bei der Zersetzung kaum noch Methan.

Ein besseres Ergebnis zeitigte ein anderer Versuch: Da wir bestimmte Gründe hatten, anzunehmen, daß das starke Überwiegen von Magnesiumoxyd in obigem Präparat auf die große anfängliche Verdünnung bei der Bereitung der Grignard-Lösung zurückzuführen sei, so fügten wir zu dem Magnesium zunächst nur 5 ccm Amyläther und etwa 1 g Methylbromid, brachten durch vorsichtiges Erwärmen die Reaktion in Gang und gaben den restlichen Amyläther aus einem Tropftrichter zu in gleichem Maße, wie das Methylbromid (25 g) allmählich hineindestillierte. Nach beendetem Umsatz und völligem Erkalten wurde der grauweiße, flockige Niederschlag im Stickstoffstrom vom Magnesiumschlamm auf ein Glasfilter abdekantiert, 3-mal mit Amyläther gewaschen und rasch in die Presse gebracht. Kleine Partikelchen entzündeten sich dabei. Zur Analyse wurde ein größerer Brocken aus der Mitte der Abpressung verwendet.

0.5477 g Sbst.: 56.0 ccm Methan (15°, 726.5 mm), 26.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, 31.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung.

Gef. CH_3 6.10, Br 46.55, Mg 13.03, $Br':OH' = 1:1.19$.

²³⁾ B. 40, 2028 [1907].

Aus dem Methan-Wert berechnet sich ein Gehalt von 80.5 % $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$, $\frac{1}{2}$ Amyläther. Der Rest ist MgBr_2 , $\frac{1}{2}$ Amyläther (23.3 %) und etwas MgO (1.7 %). Die Rechnung ergibt insgesamt 105.5 %, d. h. es muß ein Teil des Amyläthers bei der Vorbereitung zur Analyse verloren gegangen sein. Nimmt man auch hier wieder an, daß die in die Berechnung eingesetzten 1.7 % Magnesiumoxyd durch Oxydation ursprünglich vorhandenen Methylmagnesiumbromids zu $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{MgBr}$ entstanden sind, so hätte das analysierte Präparat sogar zu rund 90 % aus Methylmagnesiumbromid-Halbamylätherat bestanden.

Die stark eingeeengte Mutterlauge erstarrte wie im ersten Versuch; es gelang aber wieder nicht, die Abscheidung unverändert zur Analyse zu bringen. Sie wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und ein Teil in üblicher Weise abgepreßt (I), der andere, so gut es ging, bei gewöhnlicher Temperatur durch Stickstoff-Überleiten vom anhaftenden Amyläther befreit (II). I enthielt 3.5 % CH_3 , entsprechend 46 % $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$, $\frac{1}{2}$ Amyläther, und die weiteren Bestimmungen zeigten, daß wieder über die Hälfte des ursprünglichen Materials oxydiert worden war. II ergab 4.2 % CH_3 , entspr. 55 % $\text{CH}_3 \cdot \text{MgBr}$, $\frac{1}{2}$ Amyläther; beigemischt waren nur knapp 20 % Dibromid und Oxyd, aber dafür haften in diesem Falle noch 25–30 % Amyläther an.

Wenn das Methylmagnesiumbromid-Amylätherat auch nicht in reiner Form isoliert worden ist, so lassen die Analysen doch keinen Zweifel, daß es als Halbatätherat vorliegt. Wir kennen somit nunmehr Alkylmagnesiumhalogenide, die mit 2 oder 3 und solche, die mit nur $\frac{1}{2}$ Mol. Äther verbunden sind. Von allen für die Organo-magnesium-Verbindungen in Vorschlag gebrachten Formeln liefert nur die Komplexformel dafür eine widerspruchsfreie Erklärung: Die an dem Magnesium als Zentralatom des Komplexes vorhandene Restaffinität vermag, je nach den Bedingungen, eine wechselnde Anzahl von Äther-Molekeln zu binden.

5. Eine eigentümliche, kaum zu erklärende Beobachtung über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome von der Stellung in dem Alkylhalogenid²⁴⁾ machten wir bei folgender Gelegenheit: In der Absicht, in engster Anlehnung an G. Grüttner und M. Wiernik²⁵⁾ das *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-chlor-benzol, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})$, über die Di-magnesium-Verbindung in ein phosphorhaltiges Ringsystem zu verwandeln, studierten wir das Verhalten des genannten Dichlorids gegen Magnesium. Während nun 1,5-Dibrom-pentan²⁶⁾ und 1,4-Dibrom-butan sehr leicht mit Magnesium in Reaktion treten, reagiert das *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-chlor-benzol unter keinen Umständen (tagelanges Kochen mit Magnesiumpulver oder -Spänen, angeätztem Magnesium; Zusatz von Jod oder Äthylbromid; trockner oder feuchter Äther). Da auch *p*-Dichlor-benzol²⁷⁾ sich indifferent verhält, die entsprechenden Brom- oder Jod-Verbindungen dagegen sich leicht umsetzen, so hofften wir, durch Austausch von einem oder beiden Chloratomen durch Jod zum Ziele zu kommen. Das ist aber nicht der Fall: Sowohl das *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-jod-benzol, als das *o*-[γ -Jod-*n*-propyl]-chlor-benzol, als endlich die Dijod-Verbindung widerstehen ebenso hartnäckig der Einwirkung des Magnesiums in äthylätherischer

²⁴⁾ H. Gilman und R. McCracken, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2462 [1923].

²⁵⁾ B. **48**, 1473 [1915].

²⁶⁾ vergl. besonders S. Hilpert und G. Grüttner, B. **47**, 177 [1914].

²⁷⁾ F. Bodroux, Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1138 [1903].

Lösung wie das Dichlorid: Durch Erhöhung der Temperatur von 35⁰ auf 80⁰ (siedendes Benzol²⁸⁾) läßt sich bei der Dijod-Verbindung, nicht aber bei den andern die Reaktion erzwingen, und in siedendem Isoamyläther (170⁰) setzen sich alle 4 erwähnten Dihalogenide mit Magnesium um, das Dijodid sogar quantitativ insofern, als alles Jod nach der Zerlegung mit Wasser in ionogener Form vorhanden ist; aber die Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen, die man bei allen Dihalogen-Verbindungen²⁹⁾ beobachtet, wird durch diese gewaltsamen Bedingungen noch gesteigert: Wir fanden nach der Wasser-Zersetzung das Verhältnis J':OH' nie auch nur annähernd wie 1:1, sondern erheblich größer, etwa wie 3:1. Zu Synthesen dürften diese Reaktionsprodukte sich daher wenig eignen.

Natürlich haben wir die Frage zu beantworten versucht, warum gerade diese *o*-[γ -Halogen-*n*-propyl]-halogen-benzole gegenüber Magnesium eine solche Reaktionsträgheit zeigen. Wir stellten Folgendes fest: [γ -Jod-*n*-propyl]-benzol und *o*-Jod-propyl-benzol reagieren beide leicht, ebenso *o*-Brom-benzylbromid; daß das der Stellung der Halogenatome nach vergleichbare 1.5-Dibrom-pentan sich völlig glatt in das Di-magnesiumbromid umwandeln läßt, ist bereits erwähnt. Für die bei unseren Di-halogeniden gefundene Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit gegenüber Magnesium, und besonders für die des Halogenatoms der Seitenkette, fehlt uns daher jede halbwegs zusagende Erklärung. Es verdient bemerkt zu werden, daß das Halogen nicht etwa überhaupt unbeweglich ist; so wird z. B. beim Kochen mit Jodkalium-Lösung das aliphatisch gebundene Chlor in *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-chlor-benzol in ganz normaler Weise gegen Jod ausgetauscht.

Zur Herstellung des *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-chlor-benzols gingen wir von Chinolin aus. Dieses wurde mit Zinn und Salzsäure zur Tetrahydroverbindung reduziert. Die Handelspräparate lieferten sehr wechselnde Ausbeuten (20–80%), wahrscheinlich infolge einer manchmal vorhandenen, katalytisch wirkenden, geringen Verunreinigung; diese läßt sich nicht durch Vakuum-Destillation, wohl aber durch Umwandlung in das saure Sulfat³⁰⁾ entfernen. Bei schlechtem Verlauf der Reduktion empfiehlt sich die Reinigung der Tetrahydroverbindung über das Acetylderivat³¹⁾ mehr als die über die Chlorhydrate. Das Benzoylderivat des Tetrahydro-chinolins wurde nach J. v. Braun³²⁾ in *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-anilin übergeführt. Dabei erwies es sich für die Erzielung der angegebenen Ausbeute als wesentlich, die Zersetzung des *o*-[γ -Chlor-*n*-propyl]-benzanilid-chlorids mit möglichst wenig Wasser vorzunehmen.

o-[γ -Chlor-*n*-propyl]-chlor-benzol: 10 g *o*-[Chlor-*n*-propyl]-anilin-Chlorhydrat werden in 30 ccm 10-proz. Salzsäure suspendiert und unter Eiskühlung mit 34 g Natriumnitrit diazotiert. Die klare Lösung gießt man in eine auf 60–70⁰ erwärmte Kupferchlorür-Lösung. Unter Stickstoff-Entwicklung scheidet sich ein braunes Öl ab, das mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und im Vakuum destilliert wird. Fast farbloses Öl, Sdp.₂₀ 112⁰. Ausbeute 40–50% der Theorie.

o.1282 g Sbst.: 0.1930 g AgCl. — C₉H₁₀Cl₂ (189.0). Ber. Cl 37.53. Gef. Cl 37.24.

²⁸⁾ W. Tschelinzeff, B. **37**, 4534 [1904].

²⁹⁾ J. v. Braun und W. Sobocki, B. **44**, 1918 [1911].

³⁰⁾ J. v. Braun, A. Petzold und J. Seemann, B. **55**, 3782 [1922].

³¹⁾ G. Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 1003 [1909].

³²⁾ B. **37**, 2920 [1904], **38**, 852 [1905], **43**, 2841 [1910].

o-[γ -Jod-*n*-propyl]-chlor-benzol: Die Dichlorverbindung wird mit der doppelten berechneten Menge Natriumjodid in absolut-alkoholischer Lösung 12 Stdn. gekocht, bis sich kein Natriumchlorid mehr abscheidet. Man fällt mit Wasser, nimmt in Äther auf, wäscht etwas Jod mit Thio-sulfat-Lösung heraus und destilliert im Vakuum. Sdp.₂₀ 142°. Ausbeute 50–55%.

0.1361 g Sbst.: 0.1822 g AgCl + AgJ.

C₉H₁₀ClJ (280.5). Ber. Cl + J 57.89. Gef. Cl + J 57.49.

o-[γ -Chlor-*n*-propyl]-jod-benzol: Man diazotiert das Anilin wie oben, versetzt mit Kaliumjodid im Überschuß, läßt erst einige Zeit stehen und führt die Stickstoff-Abspaltung auf dem Wasserbade zu Ende. Weitere Isolierung wie oben. Sdp. im Hochvakuum 102°. Farbloses Öl, das rasch wieder rotbraun wird. Ausbeute 50–55%.

0.1772 g Sbst.: 0.2398 g AgCl + AgJ.

C₉H₁₀ClJ (280.5). Ber. Cl + J 57.89. Gef. Cl + J 58.11.

o-[γ -Jod-*n*-propyl]-jod-benzol: Aus der vorigen Verbindung mit Natriumjodid. Goldgelbes Öl vom Sdp. 132–134° im Hochvakuum.

0.1872 g Sbst.: 0.2364 g AgJ. — C₉H₁₀J₂ (372.0). Ber. J 68.24. Gef. J 68.26.

Umsetzung mit Magnesium: a) in kochender Benzol-Lösung: 0.179 g *o*-[γ -Jod-*n*-propyl]-jod-benzol, 0.025 g Magnesium-Pulver, 3 ccm absol. Benzol, 1 Tröpfchen *N*-Dimethyl-anilin. Auf Zusatz einer Spur Jod trat nach stundenlangem Kochen Trübung ein, und dann bildete sich schnell ein voluminöser, grauer Niederschlag. Als eine Vermehrung der Abscheidung nicht mehr zu erkennen war, wurde noch einige Stunden weiter gekocht, dann mit verd. titrierter Salpetersäure zerlegt, und das gebildete ionogene Jod und die Hydroxyl-Ionen bestimmt. Der Versuch wurde 2-mal durchgeführt; beide Male wurden 52% vom Gesamtjod gefunden, d. h. es nimmt wahrscheinlich nur das Jod der Seitenkette an der Umsetzung teil. Verhältnis J':OH' = 2.5:1.

b) in Amyläther: 0.318 g Dijodid wurden in 10 ccm über Natrium getrocknetem und destilliertem Amyläther mit 0.05 g Magnesium gekocht. Es entstand ziemlich rasch eine gelbgraue, voluminöse Masse. Nach 3 Stdn. wurde mit verd. Salpetersäure zerlegt, der Amyläther abgehoben, die wäßrige Schicht auf 100 ccm aufgefüllt und das Jod titriert. Gefunden in 2 verschiedenen Versuchen 101 und 102%. Verhältnis J':OH' = 3.1:1 bzw. 2.8:1.

Das Dichlorid ergab bei gleicher Behandlung 60% umgesetztes Chlor, das *o*-[γ -Jod-*n*-propyl]-chlor-benzol 42% in Reaktion getretenes Halogen, und zwar 31% vom Chlor und 53% vom Jod. (Trennung der Halogene nach Gooch.)

[γ -Jod-*n*-propyl]-benzol³³⁾ reagiert mit Magnesium leicht und glatt in üblicher Weise. Gefunden für das Verhältnis J':OH' = 1.2:1.

o-*n*-Propyl-jod-benzol: *o*-*n*-Propyl-anilin³⁴⁾ (Sdp.₂₀ 114°) wird schwefelsauer diazotiert und mit Kaliumjodid umgesetzt. Hellbraunes Öl. Sdp.₂₀ 121°. Ausbeute 70%.

0.0999 g Sbst.: 0.0956 g AgJ. — C₉H₁₁J (246.1). Ber. J 51.58. Gef. J 51.73.

Nach der Einwirkung auf Magnesium in Äther fanden wir: J':OH' = 1.26:1.

³³⁾ J. v. Braun, B. 43, 2842 [1910].

³⁴⁾ J. Gottlieb, B. 32, 962 [1899].

o-Brom-benzylbromid reagiert schon in der Kälte mit Magnesium. Nachdem die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt war, waren 52% vom gesamten Brom titrierbar; es dürfte also nur das Seitenketten-Brom sich umsetzen.

6. Über das Verhalten des Äthylenbromids gegen Magnesium gehen die Angaben in der Literatur auseinander. Während Tissier und Grignard³⁵⁾ lediglich Äthylen und Magnesiumdibromid-Ätherat als Reaktionsprodukte auffanden, glauben F. B. Ahrens und A. Stapler³⁶⁾ wenigstens unter gewissen Umständen auch ein Organo-magnesiumbromid $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ beobachtet zu haben, und C. A. Bischoff³⁷⁾ gibt an, daß die aus Äthylenbromid und Magnesium entstehende Verbindung, über deren Natur eine Vermutung nicht geäußert wird, Benzil zu Benzoin reduziere. Wir haben beide letzteren Angaben nachgeprüft und können sie in keinem Punkte bestätigen.

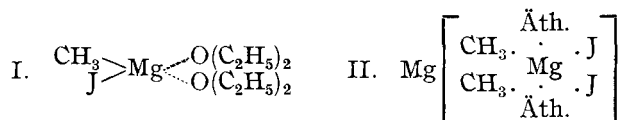
Äthylendibromid und Magnesium geben in ätherischer Lösung unter allen Bedingungen, gleichgültig ob man die Reaktion rasch verlaufen oder durch wechselndes Kühlen mit Kältemischung und Zugabe von Oxalester über 6 Stdn. sich ausdehnen läßt, Äthylen und ganz reines Magnesiumdibromid-Diätherat³⁸⁾. Setzt man dem genau nach der Vorschrift von Bischoff mit größter Vorsicht bereiteten Reaktionsprodukt reines Benzil zu, so tritt keine Fällung ein, und das Benzil wird nachher vollkommen rein und ohne eine Spur Beimengung von Benzoin zurückerhalten. Die Angaben von Bischoff finden ihre Erklärung in der neuerlichen Beobachtung von M. Gomberg und W. E. Bachmann³⁹⁾, daß Benzil in Gegenwart von Magnesiumdibromid durch metallisches Magnesium zu Benzoin reduziert wird.

Hrn. Dr. W. Schlichenmaier bin ich für seine ausgezeichnete Mitwirkung zu Dank verpflichtet.

113. Jakob Meisenheimer und Walter Schlichenmaier: Über das Molekulargewicht und die Konstitution der Grignard- schen Magnesium-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 13. Februar 1928.)

Die von J. Meisenheimer und J. Casper¹⁾ aufgestellte Konstitutionsformel für die Grignardschen Magnesium-Verbindungen (I) ist kürzlich von A. P. Terentjew²⁾ angegriffen und an ihrer Stelle Formel II in Vor-



³⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 836 [1901]; vergl. auch J. v. Braun und W. Sobocki, B. **44**, 1918 [1911].

³⁶⁾ B. **38**, 1296, 3259 [1905]. ³⁷⁾ B. **38**, 2078 [1905].

³⁸⁾ Die abweichenden Analysenwerte von Ahrens und Stapler sind damit zu erklären, daß sie ihr Präparat im Luftstrom getrocknet haben; das Diätherat gibt dabei bereits einen Teil seines Äthers ab.

³⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2584 [1927].

1) B. **54**, 1655 [1921].

2) Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 73 [1926].