

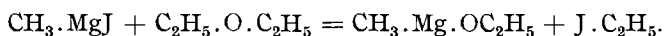
316. Jakob Meisenheimer und Walter Schlichenmaier: Über die Autoxydation der Grignardschen Magnesiumverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. August 1928.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir eine einfache Methode zur Bestimmung des Gehaltes von Alkyl- oder Aryl-magnesium-halogenid-Lösungen angegeben, die gleichzeitig erlaubt, den mehr oder weniger glatten Verlauf der Bildung der Grignard-Verbindungen zu kontrollieren: Wenn man die ätherischen Lösungen mit Wasser zersetzt und das nun vorhandene Magnesiumhydroxyd und Magnesiumhalogenid mit Salpetersäure und mit Silberlösung titriert, so nähert sich das Verhältnis Hydroxyl zu Halogen um so mehr dem Werte 1:1, je glatter die Reaktion verlaufen ist, d. h. je weniger sich nebenher die Wurtz'sche Synthese abgespielt hat. Wir haben aber damals zugleich festgestellt, daß die Methode für die Jodide zu vollkommen falschen Werten führt, wenn die Lösungen vor der Zerlegung mit Wasser stark mit Äther verdünnt waren. Diesen überraschenden Einfluß der Verdünnung haben wir mittlerweile eingehender untersucht.

Zahlreiche, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln angestellte, Versuche zeigten uns zunächst, daß die Verdünnung stets in dem Sinne wirkt, daß sich das Verhältnis $\text{OH}' : \text{J}'$ vergrößert, d. h. z. B. von 1:1 auf 1.5:1 anwächst, ohne daß die Gesamtsumme $\text{OH}' + \text{J}'$ eine Änderung erfährt. Allerdings waren die gefundenen Verhältniszahlen $\text{OH}' : \text{J}'$ auch bei gleicher Stärke der Verdünnung sehr schwankend (1.17:1, 1.43:1, 1.62:1 usw.). Trotzdem schien uns vorerst die nächstliegende Deutung die Annahme einer „Ätherolyse“ zu sein:



Da Äthyljodid mit wäßriger Silbernitrat-Lösung nicht reagiert, so würde durch diesen Vorgang die Verschiebung ihre Erklärung finden. Im Einklang mit der ausgesprochenen Hypothese steht ferner, daß bei der Verdünnung tatsächlich, wie sich leicht nachweisen läßt, flüchtige Jod-Verbindungen entstehen. Aber die beobachteten, z. T. sehr starken Verschiebungen verlangen natürlich, daß bei hinreichender Verdünnung ein sehr erheblicher Teil des Jods sich in die flüchtige Form umwandeln lassen müßte. Ein im Sinne dieser Überlegung angestellter Versuch, bei dem zur Fernhaltung von Nebenreaktionen im trocknen Stickstoffstrom gearbeitet wurde, ergab indessen ein sehr wenig befriedigendes Resultat:

1. Aus 4.4 g Äthyljodid, 2 g Magnesium und 20 ccm Äther wurde in üblicher Weise²⁾ eine Äthyl-magnesiumjodid-Lösung bereitet. Die klar abgesetzte Lösung wurde

¹⁾ J. Meisenheimer, B. **61**, 708 [1928]. Hr. J. Houben machte mich darauf aufmerksam, daß das von mir H. Gilman und seinen Mitarbeitern zugeschriebene Verfahren der Bestimmung des Gehalts von Grignard-Lösungen durch Säure-Titration schon vorher von ihm in Dissertationen veröffentlicht war; seine Priorität ist von H. Gilman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 314 [1926], anerkannt worden. Letztere Stelle war mir leider entgangen.

²⁾ J. Meisenheimer und W. Schlichenmaier, B. **61**, 721 [1928]. Bei einem großen Teil der Versuche wurde von vornherein in Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet.

im Stickstoffstrom in einen trocknen Claisen-Kolben übergedrückt, der mit Tropftrichter und Stickstoff-Zuleitungsrohr versehen war. Um etwa noch vorhandenes, nicht umgesetztes Äthyljodid zu entfernen, wurde zunächst der Äther im Stickstoffstrom abdestilliert, und zwar direkt in eine 2.5-proz. alkoholische Silbernitrat-Lösung hinein. Es entstanden 5 mg AgJ, entsprechend etwa 3.5 mg Äthyljodid. Nun wurde noch 3-mal mit 50 ccm Äther versetzt und jedesmal, das letztemal nach vorheriger Zugabe von Wasser, der Äther abdestilliert. Im Destillat fanden sich 8 bzw. 4 und 9 mg AgJ, entsprechend 5.5 bzw. 3 und 6 mg Äthyljodid, d. h. es gingen nur verschwindende Mengen des in die Reaktion eingebrachten Äthyljodids wieder in flüchtige Form über. Nach dem Verdünnen mit Äther wurde jedesmal eine Probe entnommen und das Verhältnis $\text{OH}' : \text{J}'$ untersucht. Es ergaben sich die Werte 1.31 : 1, 1.06 : 1 und 1.33 : 1 und am Schluß des Versuchs, nach Zersetzung des Gesamtückstandes mit Wasser, sonderbarerweise wieder 1.08 : 1.

Der Versuch zeigt mit Sicherheit, daß von einer Bildung größerer Mengen flüchtiger Jodverbindungen durch „Ätherolyse“ infolge von Verdünnung keine Rede sein kann; die Hypothese mußte demnach aufgegeben werden. Ungemein auffällig waren aber auch bei diesem Versuch wieder die starken Schwankungen in der Verschiebung. Die Suche nach der Ursache dieser zunächst unerklärlichen Schwankungen führte schließlich zu einer überraschenden Aufklärung. Bei Ausführung von Dutzenden von Verdünnungsversuchen gewannen wir nämlich den Eindruck, daß die Stärke der Verschiebung von der Form des Gefäßes, in dem die Verdünnung und die Zersetzung stattfand, und weiterhin von der Zeit, die sie vor der Zersetzung in dem Gefäß stand, abhängig war. Weite Kolben und langes Stehen ergaben starke Verschiebung, in engen Gefäßen und bei alsbaldiger Zersetzung mit Wasser blieb die Verschiebung gering. Es lag nahe, diese Einflüsse auf eine Einwirkung des Luft-Sauerstoffs zurückzuführen, womit ja auch schon die ungewöhnlich geringe Endverschiebung ($\text{OH}' : \text{J}' = 1.08 : 1$) in dem oben beschriebenen, im Stickstoffstrom ausgeführten Versuch im Einklang stand.

Die Versuche lehrten alsbald, daß diese Vermutung richtig war. Leitet man durch oder über eine ätherische Grignard-Lösung trockne, kohlen-säure-freie Luft, so erfolgt auch ohne Verdünnung eine sehr kräftige Verschiebung; in einer Stickstoff-Atmosphäre ergibt sich keine Änderung:

2. 1.00 ccm einer Äthyl-magnesiumjodid-Lösung wurden sofort mit Wasser zersetzt und die Zersetzungsprodukte titriert. Verbrauch: 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 13.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Summe 24.7 ccm, $\text{OH}' : \text{J}' = 0.86 : 1$. — 1.00 ccm derselben Lösung nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Luft-Darüberleiten: 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 11.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Summe 24.9, $\text{OH}' : \text{J}' = 1.22 : 1$. — 1.00 ccm, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Überleiten von Stickstoff: 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, 13.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Summe 24.6, $\text{OH}' : \text{J}' = 0.88 : 1$.

Nachdem durch diesen Versuch die entscheidende Rolle des Sauerstoffs festgelegt war, haben wir zunächst den Einfluß der Verdünnung ganz außer Betracht gelassen und nur die Wirkungsweise des Sauerstoffs untersucht. Es galt vor allem aufzuklären, was aus dem fehlenden Jod wird. Die nunmehr nächstliegende Annahme war die, daß es als Alkyljodid abgespalten wird, so daß der Reaktionsverlauf schematisch durch folgende Gleichung wiedergegeben würde:



Tatsächlich haben die Versuche diese Vermutung bestätigt. Das nach der Zerlegung mit Wasser bei der Titration mit Silbernitrat-Lösung nicht mehr

nachweisbare Jod läßt sich quantitativ überdestillieren und in einer vorgelegten alkoholischen Silbernitrat-Lösung als Jodsilber zur Abscheidung bringen. Zur weiteren Entscheidung, ob das Jod in Form von Alkyljodid überging und welches Alkyljodid vorlag, benutzten wir die Methode von R. Willstätter³⁾. Dieser empfiehlt zum Nachweis von Alkyljodiden Dimethyl-anilin oder 10-proz. Lösungen von Trimethylamin in absol. Alkohol. Wir verwendeten *N*-Dimethyl-anilin und erhielten, wenn wir von Methyl-magnesiumjodid-Lösungen ausgingen, in der Vorlage in guter Ausbeute (über 80%) Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid. Die Feststellung, daß nur Methyl- und kein Äthyljodid entsteht, ist wichtig, weil dadurch ein direktes Mitreagieren des Äthyläthers bei der Bildung der flüchtigen Jodverbindung ausgeschlossen wird.

3. In einem mit trockenem Stickstoff gefüllten $\frac{1}{4}$ -l-Erlenmeyer-Kolben, der durch einen Gummistopfen mit 3 Bohrungen für Gaszu- und ableitungsrohr und Tropftrichter verschlossen war, wurden 2.00 ccm einer Äthyl-magnesiumjodid-Lösung üblicher Konzentration gegeben. Das Gasableitungsrohr war mit 4 hintereinander geschalteten Vorlagen verbunden. Die erste war Sicherheitsflasche, die zweite mit ca. 20 ccm Wasser, die dritte und vierte mit 20 und 10 ccm einer 4.5-proz. alkoholischen Silbernitrat-Lösung beschießt. Wurde nun ein langsamer, trockner, kohlen säure-freier Luftstrom durch die Apparatur geleitet, so begann nach etwa 20 Min. in der ersten Silbervorlage eine rasch zunehmende Abscheidung von Jodsilber; nach $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde zur Erfassung etwa in dem zurückbleibenden Sirup eingeschlossenen Alkyljodids mit Wasser versetzt und bis zum Sieden des Wassers erhitzt. Nach einer weiteren Stunde wurden Rückstand und Vorlagen in üblicher Weise aufgearbeitet. Ursprüngliche Lösung: 27.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 29.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH': J' = 0.91 : 1. Im Rückstand 29.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 27.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH': J' = 1.09 : 1. In der Vorlage 58.8 mg AgJ, entsprechend 2.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. In dem vorgelegten Wasser war kein Jodwasserstoff nachzuweisen. Daraus ergibt sich, daß innerhalb der Fehlergrenzen alles im Rückstand verschwundene Jod (2.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung) in der Vorlage (2.5 ccm) wiedergefunden ist.

4. Zum gleichen Resultat führte ein Versuch mit Methyl-magnesiumjodid: 2.00 ccm Methyl-magnesiumjodid-Lösung frisch entsprachen 27.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 28.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH': J' = 0.97 : 1. Nach Einwirkung von Luft: 29.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 25.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH': J' = 1.14 : 1. In der Vorlage 49.2 mg AgJ, entsprechend 2.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, während nach obigem der Rückgang 2.3 ccm beträgt. Wurde der Versuch in gleicher Weise im Stickstoffstrom ausgeführt, so fanden sich in der Vorlage nur 3.4 mg Jodsilber, entsprechend 0.14 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, und der Rückstand verbrauchte 27.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 27.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH': J' = 0.99 : 1, d. h. es hat, offenbar unter dem Einfluß von Sauerstoff-Spuren, nur eine ganz minimale Verschiebung stattgefunden.

5. Spätere Versuche ergaben, daß die Verschiebung in Sauerstoff-Atmosphäre größer ist als im Luftstrom. Um zu erweisen, ob das Jod sich, wie erwartet, tatsächlich als Methyljodid verflüchtigt, wurde daher, um eine möglichst große Wirkung zu erzielen, mit Sauerstoff gearbeitet: 3.99 ccm Methyl-magnesiumjodid-Lösung wurden in den mit Stickstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben gegeben und 2 Stdn. lang trockner Sauerstoff darüber geleitet. Als Vorlage dienten 2 Flaschen mit Dimethyl-anilin, von denen die zweite mit Eis gekühlt war. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. begann in der ersten Vorlage eine Abscheidung von Krystallen. Zum Schluß wurde mit Wasser zersetzt, zum Sieden erhitzt und im Sauerstoffstrom erkalten gelassen. Die Dimethyl-anilin-Vorlagen blieben 24 Stdn. verschlossen stehen, der Niederschlag betrug 0.251 g. Er bestand aus reinem Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid, das sich wie ein Vergleichspräparat bei 218° zersetzte. Es war also unzweifelhaft Methyljodid entstanden, denn Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid

³⁾ R. Willstätter und M. Utzinger, A. **332**, 148 [1911].

schmilzt bei 136°. Der Rückstand im Erlenmeyer-Kolben verbrauchte 68.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 46.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung (also $\text{OH}' : \text{J}' = 1.49 : 1$), während dieselbe Menge Lösung frisch 56.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 58.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung entsprach ($\text{OH}' : \text{J}' = 0.97 : 1$). Der Minderverbrauch an Silberlösung betrug mithin 12.3 ccm. Die oben gefundene Menge Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid entspricht 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, die Mutterlauge davon verbrauchte weitere 0.5 ccm, zusammen 10.0 ccm. Mithin sind 81 % der verschwundenen Jodmenge als Methyljodid nachgewiesen. Der Rest ist offenbar infolge der zu geringen Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-anilins durch die Vorlagen durchgegangen. Mit Trimethylamin wurden bessere Ergebnisse erzielt (vergl. unten).

Wir kehren nun zu der Wirkung der Verdünnung, die ursprünglich unsere Aufmerksamkeit auf die ganze Erscheinung gelenkt hatte, zurück. Verdünnung allein hat überhaupt keinen Einfluß auf das Analysen-Ergebnis, wie folgender Versuch zeigt:

6. 2.00 ccm Methyl-magnesiumjodid-Lösung wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben mit 20 ccm absol. Äther verdünnt, wobei eine leichte Trübung auftrat, und nach Vorschaltung von Silbernitrat-Vorlagen wie früher a) sofort mit Wasser zersetzt, b) 1 Stde. lang Stickstoff drübergeleitet, schließlich mit Wasser zersetzt und zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung der Vorlagen ergab a) 3.6 mg AgJ, entsprechend 0.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, b) 6.4 mg AgJ, entsprechend 0.26 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Der Rückstand verbrauchte a) 27.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 28.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{J}' = 0.98 : 1$, b) 28.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 28.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{J}' = 1.01 : 1$, während die Zahlen für die ursprüngliche Lösung 27.6 und 28.8 waren, $\text{OH}' : \text{J}' = 0.97 : 1$. Die geringen Mengen Jodsilber im Destillat und die kleine Verschiebung sind sicherlich wiederum durch Spuren von Sauerstoff zu erklären.

Dagegen ist der Einfluß der Verdünnung bei gleichzeitiger Sauerstoff-Wirkung ein sehr beträchtlicher.

7. 2.02 ccm einer Methyl-magnesiumjodid-Lösung⁴⁾, die sofort zersetzt ein Verhältnis $\text{OH}' : \text{J}'$ von 0.97 : 1 und, unverdünnt der Einwirkung von Luft ausgesetzt, von 1.14 : 1 ergab, wurden in der üblichen Apparatur mit 15 ccm absol. Äther verdünnt und ein langsamer Luftstrom darüber geleitet. Nach 2 Stdn. wurde mit etwa 15 ccm Wasser zersetzt und zum Sieden erhitzt. Der Rückstand verbrauchte 39.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 21.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, also $\text{OH}' : \text{J}' = 1.82 : 1$. Die Silbernitrat-Vorlagen lieferten 193 mg AgJ, entsprechend 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Da 2.02 ccm derselben Lösung vor der Behandlung mit Luft 30.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung verbrauchten, so ergibt sich ein Rückgang von 9.3 ccm, d. h. es sind 88 % des nicht titrierbaren Jods im Destillat nachgewiesen. Ein zweiter Versuch, in dem anstatt Luft Sauerstoff verwendet wurde, ergab fast genau dasselbe Ergebnis. Im Stickstoffstrom dagegen ist die Verschiebung bei gleicher Verdünnung wie oben sehr gering ($\text{OH}' : \text{J}' = 1.01 : 1$; 6 mg AgJ im Destillat), aber immerhin etwas größer als in konzentrierter Lösung, weil Spuren von Sauerstoff in der verdünnten Lösung stärker wirksam sind.

Auch in den verdünnten Lösungen wird aus Methyl-magnesiumjodid ausschließlich Methyljodid abgespalten; dieses kann in mit Trimethylamin beschickten Vorlagen quantitativ als Tetramethyl-ammoniumjodid nachgewiesen werden:

8. In dem beschriebenen Apparat wurden 2.00 ccm Methyl-magnesiumjodid-Lösung mit 15 ccm Äther verdünnt und in der üblichen Weise mit Sauerstoff behandelt. Zum Auffangen des entweichenden Methyljodids dienten zwei Vorlagen, die mit 15 bzw. 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Trimethylamin in absol. Alkohol beschickt waren. Nur

⁴⁾ Die Lösung war die gleiche, wie im Versuch 4, nur war sie mittlerweile mehrere Tage in Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt und daher etwas eingedampft.

in der ersten Trimethylamin-Flasche bildete sich ein weißer Niederschlag von Tetramethyl-ammoniumjodid; er wog nach dem Trocknen bei 100° 151 mg, entsprechend 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, die Mutterlauge verbrauchte noch 0.3 ccm Silberlösung. Der Rückstand entsprach 35.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 20.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, also $\text{OH}' : \text{J}' = 1.77 : 1$; in der angewandten Lösung war $\text{OH}' : \text{J}' = 0.97 : 1$. Daraus berechnet sich, daß 94% des flüchtigen Jods (7.8 anstatt 8.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung) als Tetramethyl-ammoniumjodid gefunden sind. Daß tatsächlich Tetramethyl-ammoniumjodid vorlag, folgt bereits aus der Schwerlöslichkeit des Niederschlags (Trimethyl-äthyl-ammoniumjodid ist in Alkohol spielend leicht löslich), wurde aber außerdem noch durch eine Jodbestimmung bestätigt.

Analog den Alkyl-magnesiumjodiden reagiert Phenyl-magnesiumjodid mit Sauerstoff, es erfolgt ebenfalls eine mit steigender Verdünnung wachsende Verschiebung des Verhältnisses $\text{OH}' : \text{J}'$. Der Effekt der Verdünnung ist aber in diesem Falle geringer; als Reaktionsprodukt tritt, wie später gezeigt werden wird, Jod-benzol auf.

9. 1.00 ccm Phenyl-magnesiumjodid-Lösung, direkt mit Wasser zersetzt: 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, 13.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{J}' = 0.89 : 1$. — 1.00 ccm, unverdünnt, nach Behandlung mit Sauerstoff: 14.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{J}' = 1.32 : 1$. — 1.00 ccm, mit 10 ccm Äther verdünnt und mit Sauerstoff behandelt: 14.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{J}' = 1.48 : 1$.

Durch die beschriebenen Versuche ist vorläufig nur festgestellt, daß bei der Autoxydation von Organo-magnesiumjodid-Lösungen ein Teil des Jods als Alkyl- bzw. Aryljodid abgespalten wird, und daß diese Abspaltung durch Verdünnung mit Äther begünstigt wird. Es erhebt sich nun die Frage nach den weiteren Oxydationsprodukten.

Die Veränderungen, welche die Grignardschen Verbindungen unter der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff erleiden, sind schon häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. L. Bouveault⁵⁾ beobachtete bei der Darstellung von Hexahydro-benzoessäure aus Cyclohexyl-magnesiumchlorid und Kohlendioxyd die Bildung beträchtlicher Mengen Hexahydrophenol und stellte im Zusammenhang damit aus Benzyl-magnesiumchlorid durch Durchleiten von Sauerstoff in 80-proz. Ausbeute Benzylalkohol dar. V. Grignard⁶⁾ zeigte, daß 2-Phenyl-äthyl-1-magnesiumbromid 2-Phenyl-äthan-1-ol liefert. Ph. Barbier und V. Grignard⁷⁾, J. Houben⁸⁾ und A. Hesse⁹⁾ gewannen in der Borneol-Reihe zum Teil mit guter Ausbeute die Alkohole aus den entsprechenden Organo-magnesium-Verbindungen. Endlich hat ganz kürzlich H. Wuyts¹⁰⁾ Äthylmagnesiumbromid in vortrefflicher Ausbeute in Äthylalkohol umgewandelt. Sämtliche angeführten Untersuchungen sind mit aliphatischen Organo-magnesium-Verbindungen angestellt und zwar ausschließlich mit Chloriden oder Bromiden. Jodide sind bisher nicht geprüft. Es kann aber nach allem keinem Zweifel unterliegen, daß auch bei den von uns untersuchten aliphatischen Grignard-Verbindungen, dem Methyl- und Äthyl-magnesiumjodid, die Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff als Haupt-

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 1051 [1903]; vergl. auch H. Wuyts, C. **1927**, I 2995.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1049 [1904].

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 840 [1904].

⁸⁾ B. **38**, 3800 [1905], **39**, 1700 [1906].

⁹⁾ B. **39**, 1127 [1906].

¹⁰⁾ C. **1927**, I 2996.

produkte neben Methyl- und Äthyljodid Methyl- und Äthylalkohol liefert.

Auffälligerweise zeigen die aromatischen Grignard-Verbindungen ein wesentlich anderes Verhalten als die aliphatischen, insofern als sie kaum mehr als 20–30% Phenole ergeben. F. Bodroux¹¹⁾ erhielt aus Phenyl- und Naphthyl-magnesiumbromid und zahlreichen Abkömmlingen davon Phenole nur in einer Ausbeute zwischen 10 und 20%. Die übrigen Oxydationsprodukte hat er nicht untersucht. Um die Aufklärung der letzteren hat sich mit Erfolg H. Wuyts¹²⁾ bemüht. Er fand, ausgehend vom Phenyl-magnesiumbromid, neben gewöhnlichem Phenol: Benzol, Diphenyl, *p*-Diphenyl-benzol, andere Phenole und überraschenderweise Äthylalkohol und Methyl-phenyl-carbinol. Das Auftreten von Äthylalkohol und Methyl-phenyl-carbinol läßt sich nur durch oxydative Aufspaltung des Äthyläthers deuten, indem dieser, vermutlich über ein Peroxyd hinweg, in Äthylalkohol und Acetaldehyd zerfällt. Der Alkohol liefert dann durch Umsetzung mit unverändertem Phenyl-magnesiumbromid Benzol, Acetaldehyd das Carbinol. Nach der quantitativen Seite hin sind die Versuche von Wuyts durch H. Gilman und A. Wood¹³⁾ vervollständigt worden. Sie fanden, daß die Phenol-Ausbeuten bei tiefen Temperaturen wachsen und bei -5° 29% erreichen. Daneben isolierten sie 18% Methyl-phenyl-carbinol und 3% Diphenyl. Ähnliche Zahlen für Phenol sind auch von C. W. Porter und C. Steel¹⁴⁾, sowie von D. Iwanow¹⁵⁾ angegeben worden.

Wie man sieht, ist die Reaktionsweise der aromatischen Organo-magnesiumhalogenide eine viel kompliziertere als die der aliphatischen. Aus diesem Grunde schien bei den aromatischen Verbindungen ein unmittelbarer Schluß von dem Verhalten der Bromide auf das der Jodide unzulässig. Wir haben deshalb einen größeren Versuch mit einer aus 25.5 g (0.125 Mol) Jod-benzol bereiteten Phenyl-magnesiumjodid-Lösung angesetzt und die Reaktionsprodukte präparativ aufgearbeitet. Es ergaben sich 10% Diphenyl, 19.5% Jod-benzol, 18% Methyl-phenyl-carbinol und 8.5% Phenol. Die Reaktionsprodukte stimmen also, abgesehen von Jod-benzol, nach Art und einigermaßen wenigstens auch in der Menge mit den sonst gefundenen überein. Eine theoretische Auswertung der Versuchs-Ergebnisse wird weiter unten gegeben werden.

10. Eine unter den gewohnten Vorsichtsmaßregeln aus 25.5 g frisch destilliertem Jod-benzol, 80 ccm Äther und 8 g Magnesium bereitete Phenyl-magnesiumjodid-Lösung wurde im Stickstoff-Strom in einen mit 500 ccm absol. Äther beschickten 2-l-Rundkolben übergossen, 3-mal mit je 80 ccm Äther nachgespült und sodann ein trockener, kohlen säure-freier Sauerstoff-Strom durchgeleitet. Es trat alsbald kräftige Erwärmung und Niederschlagsbildung ein. Nach 1 Stde. wurde mit verd. Schwefelsäure in geringem Überschuß zersetzt, die Äther-Lösung 3-mal mit 25-proz. Kalilauge, schließlich mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Äther-Lösung hinterließ etwa 9 g Rückstand, der sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum in 3 Fraktionen trennen

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 158 [1904]; Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 33 [1914].

¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 930 [1909].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 806 [1926].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2650 [1920].

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 47 [1926].

ließ. Die erste Fraktion, 4,28 g, siedete unter 12 mm Druck im wesentlichen bei 72° (Jod-benzol), die zweite, 3,52 g, um 94° (Methyl-phenyl-carbinol). Im Kolben verblieben 0,97 g, die rasch erstarrten und durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Diphenyl erwiesen wurden. Durch Carius-Bestimmungen wurde der Jod-benzol-Gehalt im ersten Destillat zu 3,61 g, im zweiten zu 1,42 g, zusammen 5,03 g, ermittelt. Um zu beweisen, daß der Rest beider Destillate, zusammen 2,77 g, aus Methyl-phenyl-carbinol bestand, wurde daraus der *p*-Nitro-benzoesäure-ester bereitet. Es ergaben sich 90% Ausbeute an völlig reinem Ester vom Schmp. 45° (Identifizierung durch ein Vergleichspräparat). Der alkalilösliche Teil der Oxydationsprodukte wurde nach dem Ansäuern 3-mal mit Äther ausgezogen, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,8 g) enthielt gemäß einer Titration nach C. W. Porter und C. Steel¹⁴⁾ 1,01 g Phenol.

Einen wichtigen Einblick in den Mechanismus des Oxydationsverlaufs gewährte die Bestimmung des Grenzwertes des Verdünnungs-Effekts. Schon die ersten Versuche hatten uns gezeigt, daß die Verdünnung anfänglich eine sehr starke Verschiebung zur Folge hat, daß aber der weitere Erfolg der Verdünnung fast unmerklich wird, wenn das Verhältnis $\text{OH}' : \text{J}'$ etwa 1,8:1 erreicht ist. Zu dieser Zahl ist noch Folgendes zu bemerken: Die von uns angewandten Grignard-Lösungen waren niemals ganz rein, sondern enthielten immer geringe Mengen von Magnesiumdijodid. Wenn z. B. die ursprüngliche Lösung das Verhältnis $\text{OH}' : \text{J}' = 0,965 : 1$ aufweist, so bedeutet das, daß etwa 3,5% des Alkylhalogenids im Sinne der Wurtz-schen Synthese reagiert haben. Das in Form von Dijodid vorhandene Jod beteiligt sich natürlich an der Verschiebung nicht und muß für die Bestimmung des Grenzwertes in Abrechnung gebracht werden, d. h. in einer Lösung, die frisch das Verhältnis $\text{OH}' : \text{J}' = 0,90 : 1$ und nach der Sauerstoff-Behandlung 1,60:1 besitzt, ist, auf reine Grignard-Verbindung bezogen, eine Verschiebung von 1:1 auf 1,86:1 erfolgt. Unter Berücksichtigung dieser Überlegung sind die Werte des Diagramms über den Einfluß der Verdünnung auf Methyl-magnesiumjodid-Lösungen (Kurve I) berechnet.

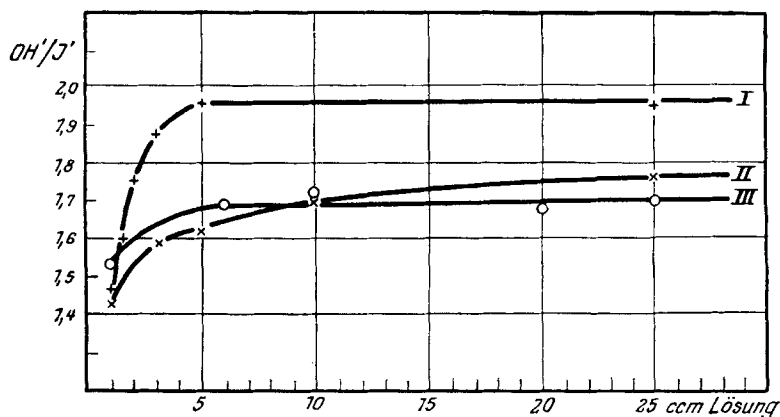


Fig. 1.

Verschiebung des Verhältnisses $\text{OH}' : \text{J}'$ mit wachsender Verdünnung.

I. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ in Sauerstoff; II. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ in Luft; III. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgJ}$ in Sauerstoff.

11. Die für diesen Versuch benutzte Ausgangslösung war etwa 1.4-molar (25-proz.); 1.00 ccm = 13.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH':J' = 0.97:1. Bei der stärksten, beobachteten Verschiebung waren die entsprechenden Zahlen 18.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 9.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, OH':J' = 1.88:1. Um Konzentrations-Änderungen während der Sauerstoff-Einwirkung möglichst zu vermeiden, wurde Sauerstoff nicht durchgeleitet, sondern mit Sauerstoff geschüttelt: Ein $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben wurde mit trockenem Sauerstoff gefüllt und dann die gewünschte Anzahl ccm absol. Äthers eingefüllt. Der Zusatz der Grignard-Lösung (je 2 ccm) erfolgte in der Weise, daß sie aus einer Bürette durch einen zu einer 25 cm langen Capillare ausgezogenen Hahn direkt auf den Boden des Kolbens ausströmte und, ohne zunächst mit dem Sauerstoff in Berührung zu kommen, den Äther unterschichtete. Dabei war in der Regel eine leichte Gelbfärbung zu beobachten. Dann wurde der Kolben verschlossen, einige Minuten heftig geschüttelt, wobei wieder völlige Entfärbung und starke Niederschlagsbildung eintrat, mit Wasser und titrierter Salpetersäure zersetzt und vor der Titration der Äther verdampft.

Das Diagramm zeigt, daß auch bei stärkster Verdünnung der Wert 2:1 für das Verhältnis OH':J' nicht überschritten wird, d. h. mit anderen Worten, daß immer nur aus jeder dritten Molekel Methyl-magnesiumjodid Methyljodid abgestoßen wird, während die andern beiden Methylalkohol liefern, entsprechend der Bruttogleichung:



Amylätherische Lösungen von Methyl-magnesiumjodid verhalten sich genau wie äthylätherische; die stärkste beobachtete Verschiebung war OH':J' = 1.92:1 (korr.) bei einer Verdünnung mit 10 Tln. Amyläther.

Natürgemäß ist in den konzentrierten Lösungen die Erwärmung während der Oxydation sehr viel größer als in den verdünnten, so daß die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen war, daß die gefundenen Unterschiede gar nicht durch Konzentrations-, sondern durch Temperatur-Differenzen veranlaßt waren. Die folgenden Versuche zeigen jedoch, daß das nicht der Fall ist.

12. Eine Methyl-magnesiumjodid-Lösung von üblicher Zusammensetzung (OH':J' = 0.97:1) ergab, bei -20° unverdünnt mit Sauerstoff behandelt, das Verhältnis 1.49:1, aufs 25-fache verdünnt bei -20° : 1.75:1, bei Zimmer-Temperatur 1.87:1 und beim Siedepunkt des Äthers in vier verschiedenen Proben 1.68, 1.71, 1.79 und 1.80:1.

Bei den Versuchen mit siedendem Äther sind die Schwankungen stärker als wir sie sonst beobachtet haben. Die Ursache ist darin zu suchen, daß es unter diesen Bedingungen schwierig ist, die Lösungen in gleichmäßiger Weise mit Sauerstoff in Berührung zu bringen. Der Partialdruck des Sauerstoffs aber hat ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Das zeigt sich deutlich, wenn man zur Oxydation anstatt Sauerstoff Luft benutzt. Bei gleicher Versuchs-Anordnung wie in 11. blieb die Verschiebung nicht nur in konzentrierter Lösung hinter den dort beobachteten Werten zurück (OH':J' = 1.37:1), sondern es war auch der Effekt der Verdünnung ein geringerer, und der Grenzwert 2:1 wurde überhaupt nicht erreicht (Kurve II). Zwar wurde stets ein beträchtlicher Überschuß an Luft-Sauerstoff verwendet, aber der Sauerstoff-Druck war zum Schluß doch immer nur ein geringer¹⁶⁾. Hält man durch Einleiten eines

¹⁶⁾ Es wurde 1 ccm Lösung üblicher Konzentration nach entsprechender Verdünnung mit Äther im $\frac{1}{2}$ -l-Kolben geschüttelt; demnach waren nach beendeter Oxydation noch schätzungsweise 20—30 ccm Sauerstoff übrig.

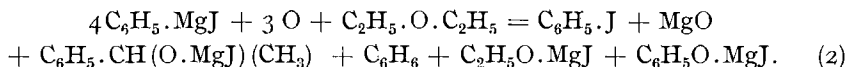
Luft-Stroms den Sauerstoff-Druck konstant, so werden auch mit Luft höhere Werte erzielt, z. B. bei 8-facher Verdünnung 1.92:1 (korr.).

Äthyl-magnesiumjodid-Lösungen zeigen ein analoges Verhalten wie die des Methyl-magnesiumjodids; wenn sie unter denselben Bedingungen mit Sauerstoff behandelt werden, so nähert sich auch hier die Verschiebung bei starker Verdünnung dem gleichen Grenzwert:

13. Es wurde eine Lösung benützt, die konzentrierter war als üblich, nämlich ungefähr 2.5-molar. 0.50 ccm verbrauchten 10.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 12.62 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung: OH': J' = 0.85:1. — 0.5 ccm mit 25 ccm Äther verdünnt: OH': J' = 1.55:1; das bedeutet korrigiert 1.94:1. Mit 50 ccm Äther verdünnt: OH': J' = 1.60:1, korr.: 2.0:1. Mit 100 ccm Äther verdünnt: OH': J' = 1.57:1, korr.: 1.96:1.

Bei den Versuchen mit Äthyl-magnesiumjodid-Lösungen wurden gelegentlich, wenn unter verstärktem Sauerstoff-Druck gearbeitet wurde, kleine Überschreitungen des Grenzwertes beobachtet, doch hatte sich dann stets in entsprechendem Umfange freies Jod gebildet, ein Zeichen dafür, daß die Reaktion aus unbekannter Ursache nicht normal verlaufen war.

Wie oben auseinandergesetzt, führt die Autoxydation beim Phenyl-magnesiumjodid zu wesentlich anderen Produkten als bei den Verbindungen der aliphatischen Reihe. Es war demnach zu erwarten, daß auch die Verschiebung eine andere sein würde. Tatsächlich ergab sich der Effekt der Verdünnung als ein viel geringerer; der Höchstwert, der für das Verhältnis OH': J' erreicht wurde, lag bei 1.67:1 (korr.), vergl. Kurve III des Diagramms. Eine einfache Überlegung zeigt, daß dieses Verhältnis herauskommt, wenn von 4 Mol. Phenyl-magnesiumjodid immer eines unter Abspaltung von Jodbenzol zerfällt, und unter Berücksichtigung der früher festgestellten Reaktions-Produkte kommt man so zu der Bruttogleichung:



Die Gleichungen (1) und (2) für den Oxydationsverlauf der aliphatischen und aromatischen Verbindungen unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Reaktionsprodukte, sondern auch hinsichtlich des Sauerstoff-Verbrauchs. Die nächste Aufgabe war, zu prüfen, ob sich dieser Unterschied durch direkte Messungen der absorbierten Sauerstoff-Mengen bestätigen ließ. Bei den zu diesem Zwecke angesetzten Versuchen haben wir, soweit sie mit Methyl- und Äthyl-magnesiumjodid ausgeführt wurden, gleichzeitig die Gelegenheit benutzt, nach etwaigen gasförmigen Reaktionsprodukten, d. h. nach Methan oder Äthan, zu fahnden.

Zu den Messungen benutzten wir einen weithalsigen Rundkolben, der durch einen 3-fach gebohrten Gummistopfen verschlossen war; durch jede Bohrung führte ein Capillarrohr, eines als Gaszu-, eines als -ableitungsrohr, das dritte, nahezu bis auf den Boden des Kolbens reichende Rohr war durch ein kurzes Stück Druckschlauch, das mit einer Klemmschraube zugequetscht werden konnte, mit einem Trichterrohr verbunden. In diesem Zustand betrug der Gasraum des Kolbens 302.0 ccm (mit Ausnahme von Versuch 14). Nach dem Füllen mit trockenem, kohlen säure-freiem Sauerstoff und Analyse desselben wurden durch den Trichter 20 ccm Äther eingefüllt, die Klemmschraube geschlossen und der Trichter abgenommen. Nun wurde der Kolben in ein großes Wasserbad von konstanter Temperatur eingesenkt, das Gasableitungsrohr mit einem etwa 1 m langen Manometer verbunden und gut umgeschüttelt. Das Manometer war unten mit einem Hahn versehen, so daß nach Belieben Quecksilber abgelassen werden konnte; es hatte eine lichte Weite von etwa 5 mm und endete auf der Seite, an der es mit dem Kolben verbunden war, in ein Capillarrohr; zu Beginn des Versuchs stand das Queck-

silber nahezu bis an die Capillare heran, so daß durch das Manometer praktisch keine Vermehrung des Gasraums verursacht war. Nach erfolgtem Druckausgleich wurde in den Schlauch mit der Klemmschraube direkt der Hahn einer Bürette eingeführt und eine genau abgemessene Menge Grignard-Lösung so einfließen gelassen, daß sie sich unter den schon im Kolben vorhandenen Äther unterschichtete, also zunächst nicht mit dem Sauerstoff in Berührung kam. Dann wurde die Klemmschraube geschlossen, ein Teil des Quecksilbers im Manometer abfließen gelassen und nunmehr kräftig umgeschüttelt. Die Absorption des Sauerstoffs war in wenigen Minuten zu Ende. Nachdem auch Temperatur-Ausgleich eingetreten war (5—10 Min.), wurde so viel Quecksilber eingefüllt, daß die Kuppe auf der Anfangsmarke stand, dann, um wieder dasselbe Gasvolumen wie bei Beginn zu haben, so viel Quecksilber abgelassen, daß der Gesamtgasraum um ebensoviele ccm vergrößert wurde, als vorher ccm Grignard-Lösung eingefüllt worden waren, und nun der Druck abgelesen. Da die Dampftension des Äthers, gleichbleibende Temperatur vorausgesetzt, nur eine kleine Veränderung erfährt, welche von der Dampfspannungs-Erniedrigung durch die am Schluß in Äther gelösten Stoffe verursacht ist und durch eine Korrektur berücksichtigt werden kann, so gestattet die Druck-Erniedrigung ohne weiteres die Berechnung der verbrauchten Sauerstoff-Menge, falls nicht irgend welche Gase bei der Reaktion neu entstanden sind. Vorsichtshalber haben wir meist auch das Restgas noch einmal analysiert. Abgesehen von einer geringen Menge Äthan, die wir einmal beobachteten, fand sich stets, daß die Menge der Beimischung, d. h. von Stickstoff, einen geringen Zuwachs erfahren hatte. Wir erklären uns das so, daß von den Wänden, von den Schläuchen und auch von dem eingefüllten Äther während des Versuchs etwas Luft in den Gasraum abgegeben wurde; Blindversuche bestätigten diese Ansicht.

Bei einer Reihe von Versuchen, nämlich bei denen, in welchen ohne Verdünnung gearbeitet wurde, war diese Art des Vorgehens wegen der erforderlich werdenden, zu unübersichtlichen Korrekturen unmöglich; es wurde dann so verfahren, daß der Kolben mit Sauerstoff gefüllt, der Druck etwa auf $\frac{1}{2}$ Atm. vermindert und der nun vorhandene Sauerstoff berechnet wurde; jetzt erfolgte der Zusatz der Grignard-Lösung usw. Nach beendeter Oxydation wurde das gesamte Gas mit Quecksilber in eine Gasbürette übergedrückt und der noch übrige Sauerstoff durch Absorption mit Pyrogallol-Lösung direkt ermittelt.

14. Methyl-magnesiumjodid in Amyläther: Der erste Versuch wurde in Amyläther ausgeführt, weil die Tension des Amyläthers so gering ist, daß sie nicht in Betracht gezogen zu werden braucht; da aber der Amyläther sonst allerhand Unzuträglichkeiten mit sich bringt, sind wir später zum Äthyläther zurückgekehrt. 5.00 ccm Lösung, entsprechend 75.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 85.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Nimmt man an, daß auf 1 Mol. Grignard-Lösung 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird, so berechnen sich aus den 75.4 ccm Salpetersäure 84.5 ccm Sauerstoff von Normalbedingungen. Gasraum (v) = 546 ccm, $t = 19^{\circ}$, $p = 730$ mm; Druckabnahme (Δp) = 110 mm, entsprechend 74 ccm Sauerstoff von Normalbedingungen. Der angewandte Sauerstoff enthielt 1.3 % Fremdgas (Stickstoff), das Restgas 3.7 %, während durch die erfolgte Sauerstoff-Abnahme die Beimischung nur auf 1.5 % hätte steigen sollen. Das Fremdgas war frei von brennbarem Gas (Explosions-Pipette), es kann also nur Stickstoff gewesen sein. Da die Gesamtmenge Restgas, auf Normalbedingungen reduziert, noch etwas über 400 ccm ausmachte, so waren etwa 9 ccm Fremdgas zu viel vorhanden. Der gleiche Betrag muß zu obigen 74 ccm Sauerstoff noch hinzugezählt werden; das ergibt 83 ccm Sauerstoff. Berechnet sind oben 84.5 ccm; also ber.: gef. Sauerstoff = 1 : 0.98. Selbstverständlich ist dieser Wert recht ungenau; wahrscheinlich ist die für das Fremdgas eingesetzte Korrektur zu hoch. Etwa 1 : 0.95 dürfte der Wahrheit näher kommen.

15. Äthyl-magnesiumjodid in Äthyläther: 4.10 ccm Lösung, 20 ccm Äther, $v = 282.0$ ccm, $t = 17^{\circ}$, $p = 734$ mm, $\Delta p = 140$ mm, Korrektur für Dampfdruck-Erniedrigung wegen der am Versuchsende gelösten Stoffe (Magnesiumverbindungen, Äthyljodid): — 10 mm¹⁷⁾, also Δp korr. = 130 mm, entspr. 45.5 ccm Sauerstoff. 2.00 ccm

¹⁷⁾ Die Größe dieser Korrektur wurde teils rechnerisch, teils experimentell ermittelt.

Lösung verbrauchten 25.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 24.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure, entspr. 56 ccm Sauerstoff für 4.1 ccm. Der angewandte Sauerstoff enthielt 2% Verunreinigung. Die gesamte Menge des Restgases betrug nach Absorption des Ätherdampfes mit konz. Schwefelsäure 69.1 ccm (Normalbedingungen), wovon 9.1 ccm Nicht-Sauerstoff, während sich aus der angewandten Menge Sauerstoff und seiner Verunreinigung nur 2.4 ccm errechnen. Es sind also 6.7 ccm Fremdgas dazu gekommen; danach ist der Sauerstoff-Verbrauch von 45.5 auf 52 zu korrigieren. Die 6.7 ccm Fremdgas lieferten in der Explosions-Pipette 4.0 ccm Kohlensäure, entsprechend 2.0 ccm Äthan. Ber.: gef. Sauerstoff = 1:0.93.

Aus den Versuchen 14 und 15 geht deutlich hervor, daß kein oder fast kein Methan bzw. Äthan entsteht, eine Oxydation des Äthers wie beim Phenyl-magnesiumjodid also nicht, oder jedenfalls nicht in erheblichem Umfange, eintritt.

16. Phenyl-magnesiumjodid in Äthyläther: a) Verdünnt: 3.88 ccm Lösung, 20 ccm Äther, $v = 282.0$ ccm, $t = 15^\circ$, $p = 730$ mm, $\Delta p = 103$ mm, Korrektur wegen Dampfdruck-Erniedrigung 9 mm, also Δp korr. = 94 mm, entsprechend 33.1 ccm Sauerstoff. Der angewandte Sauerstoff enthielt 2% Verunreinigung. — 2.00 ccm Lösung verbrauchten 23.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 26.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, für 3.88 ccm berechnet sich daraus, wenn pro Mol. Grignard-Verbindung ein Grammatom Sauerstoff absorbiert würde, ein Sauerstoff-Verbrauch von 51 ccm. Eine Gasanalyse wurde nach der Reaktion nicht ausgeführt, daher ist der gefundene Wert ohne Fremdgas-Korrektur und infolge davon zu niedrig. Sauerstoff-Verbrauch ber.: gef. = 1:0.65.

b) Ebenfalls verdünnt, aber ausgeführt nach der Methode für konz. Lösungen: $v = 302.0$ ccm, $t = 18^\circ$; Kolben mit Sauerstoff gefüllt und auf 333 mm Druck evakuiert. Vorhanden demnach 124 ccm Sauerstoff (Norm.-Beding.), verunreinigt mit 2% Stickstoff, d. h. 121.5 ccm reiner Sauerstoff. Dazu 20 ccm absol. Äther und 3.88 ccm Lösung. Es blieben 85 ccm Sauerstoff übrig, Verbrauch also 36.5 ccm. — 2.50 ccm der Lösung verbrauchten 29.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 34.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, für 3.88 ccm berechnen sich dann wie oben 52 ccm Sauerstoff. Eine Korrektur für eine etwa eingetretene Fremdgas-Vermehrung erübrigt sich bei dieser Versuchs-Ausführung. Sauerstoff-Verbrauch ber.: gef. = 1:0.70.

c) Unverdünnt: $v = 302.0$ ccm, $t = 19^\circ$, Sauerstoff-Druck = 350.5 mm, entspr. 130.2 ccm Sauerstoff, verunreinigt mit 1.2% Stickstoff, bleiben 128.6 ccm reiner Sauerstoff. 3.98 ccm Lösung. Am Ende 94.4 ccm Sauerstoff, also Verbrauch 34.2 ccm. — Da 2.00 ccm Lösung 24.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 27.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung entsprachen, berechnen sich für 3.98 ccm 53.6 ccm Sauerstoff. Sauerstoff-Verbrauch gef.: ber. = 1:0.64.

d) Unverdünnt: $v = 302$ ccm, $t = 15^\circ$, Sauerstoff-Druck 333 mm, entspr. 125.4 ccm Sauerstoff, verunreinigt durch 1.6% Stickstoff, also 123.4 ccm reiner Sauerstoff. 3.86 ccm Lösung. Am Ende 86 ccm Sauerstoff übrig, also Verbrauch 37.4 ccm. 1.49 ccm der ursprünglichen Lösung entsprachen 19.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 22.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung; so berechnen sich für 3.86 ccm Lösung 56.3 ccm Sauerstoff. Sauerstoff-Verbrauch gef.: ber. = 1:0.66.

Aus den vier Versuchen 16a—d geht hervor, daß der Sauerstoff-Verbrauch in konz. und verd. Lösung trotz der Verschiedenheit des Reaktionsverlaufs innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche ist. Dem gefundenen Durchschnitt: Auf 1 Mol. Grignard-Verbindung 0.66 Grammatome Sauerstoff würde an und für sich am besten der Annahme entsprechen, daß auf 3 Mol. 2 Grammatome Sauerstoff kommen. Berücksichtigt man indessen, daß auch für die Oxydation der Alkyl-magnesiumjodid-Lösungen, bei denen sicher ein Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff je Mol. Alkyl-magnesiumjodid angenommen werden darf, das Verhältnis nicht genau wie 1:1, sondern wie 1:0.95 gefunden ist, so dürfte wohl auch beim Phenyl-magnesiumjodid

der tatsächliche Wert 1:0.75 sein, d. h. auf 4 Mol. Phenyl-magnesiumjodid 3 Atome Sauerstoff. Offenbar wird immer ein Teil der Grignard-Verbindung durch Nebenreaktionen zerstört, durch Einwirkung unvermeidlicher Spuren von Feuchtigkeit usw.

Zur Bekräftigung unserer mit den Jodiden gemachten Erfahrungen haben wir unsere Versuche auf die Bromide ausgedehnt. Alkyl- und Arylmagnesiumbromide zeigen die Verschiebung des Verhältnisses $\text{OH}' : \text{Br}'$ bei der Oxydation mit Luft-Sauerstoff in sehr viel geringerem, aber ebenfalls mit zunehmender Verdünnung wachsendem Maße:

17. 1.00 ccm Äthyl-magnesiumbromid-Lösung wurden direkt unter Wasser zersetzt: 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 0.95 : 1$. — 0.99 ccm blieben $\frac{1}{3}$ Stde. an der Luft stehen und wurden dann zersetzt: 11.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 0.985 : 1$.

Phenyl-magnesiumbromid-Lösungen zeigen beim Verdünnen den Effekt sehr deutlich:

1.00 ccm Lösung direkt unter Wasser zersetzt: 13.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 0.95 : 1$. — 1.00 ccm Lösung blieben 2 Stdn. in einem verschlossenen, mit trockenem, kohlen säure-freiem Sauerstoff gefüllten Rundkolben stehen: 13.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 0.97 : 1$. — 1.00 ccm Lösung, 9 ccm Äther, analog behandelt: 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 12.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 1.06 : 1$. — 1.00 ccm Lösung, 24 ccm Äther: 14.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 12.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 1.11 : 1$. — 1.00 ccm Lösung, 50 ccm Äther: 14.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 12.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, $\text{OH}' : \text{Br}' = 1.16 : 1$.

Messungen des Sauerstoff-Verbrauchs in konzentrierten und verdünnten Lösungen von Phenyl-magnesiumbromid ergaben wie beim Jodid völlig analoge Werte, nämlich im Durchschnitt von 3 Versuchen für das Verhältnis: Mol. Grignard-Verbindung zu Atomen Sauerstoff 1:0.69. Wir schließen, indem wir die beim Phenyl-magnesiumjodid angestellte Überlegung auf diesen Fall übertragen, daß das richtige Verhältnis 1:0.75 ist, und daß also auch in diesem Falle 3 Atome Sauerstoff auf 4 Mol. Grignard-Verbindung entfallen.

18. Phenyl-magnesiumbromid in Äthyläther: a) Verdünnt: 4.3 ccm Lösung, 20 ccm absol. Äther, $v = 282.0$ ccm, $t = 18^\circ$, $p = 732$ mm, $\Delta_p = 124$ mm, Korrektion wegen Dampfdruck-Erniedrigung 11 mm, also Δ_p korr. 113 mm, entspr. 39.3 ccm Sauerstoff (Normalbedingungen). Der angewandte Sauerstoff enthielt 1.4% Verunreinigung. — 2.00 ccm Lösung verbrauchten 27.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 28.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, für 4.3 ccm also ber. 65.3 ccm Sauerstoff. Eine Gasanalyse wurde am Schluß nicht ausgeführt, doch kann die erforderliche Korrektion auf etwa 3—4 ccm geschätzt werden. Das ergibt dann einen Sauerstoff-Verbrauch von rund 43 ccm. Mithin Sauerstoff-Verbrauch ber.: gef. = 1:0.66.

b) Verdünnt: 3.99 ccm Lösung, 20 ccm Äther, $v = 282.0$ ccm, $t = 18.5^\circ$, $p = 733$ mm, $\Delta_p = 125$ mm, Korrektion wegen Dampfdruck-Erniedrigung 10 mm, also Δ_p korr. = 115 mm, entspr. 40.0 ccm Sauerstoff. — 2.00 ccm Lösung verbrauchten 27.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 28.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, für 3.9 ccm berechnet sich daraus ein Sauerstoff-Verbrauch von 61 ccm. — Restgas-Analyse: Nach Absorption des Sauerstoffs blieben 4.9 ccm Gas von 19° und 733 mm übrig, die in der Explosions-Pipette keine Reaktion gaben. Die ursprüngliche Verunreinigung des Sauerstoffs betrug 0.9%, unter Berücksichtigung der Äther-Tension berechnen sich für 282 ccm 106 ccm Sauerstoff von Normalbedingungen, also 1 ccm Fremdgas. Gefunden am Ende 4.4 ccm, Zunahme 3.4 ccm, also wirklicher Sauerstoff-Verbrauch 43.4 ccm. Sauerstoff-Verbrauch ber.: gef. 1:0.71.

c) Unverdünnt: $v = 302$ ccm, $t = 18^{\circ}$, Sauerstoff-Druck 333 mm, entspr. 124 ccm Sauerstoff, verunreinigt durch 2% Stickstoff, somit 121.5 ccm reiner Sauerstoff. 3.50 ccm Lösung. Am Ende: 88.9 ccm Gas, wovon 5.1 ccm von Pyrogallol nicht absorbierbar; also waren 83.8 ccm Sauerstoff übrig. Verbrauch: 37.7 ccm. — 2.00 ccm Lösung entsprachen 27.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure und 28.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, für 3.50 ccm berechnen sich danach 53.2 ccm Sauerstoff. Sauerstoff-Verbrauch ber.: gef. = 1 : 0.71.

Theoretisches.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der oben angeführten älteren Untersuchungen können auf Grund der mitgeteilten Versuche über die Autoxydation von Organo-magnesiumjodid-Lösungen folgende Sätze als sichergestellt (I und II), bzw. als höchst wahrscheinlich gemacht (III und IV) gelten:

I. Ätherische Phenyl-magnesiumjodid-Lösungen liefern bei Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff als Hauptprodukte: Jod-benzol, Phenol, Methyl-phenyl-carbinol und Benzol; die Bildung der beiden letzteren Stoffe ist auf vorangehende Oxydation des Äthyläthers zurückzuführen.

II. Aus Alkyl-magnesiumjodiden entstehen die zugehörigen Alkyljodide und Alkohole; Oxydation des Äthers findet nicht statt.

III. Mit zunehmender Verdünnung wächst die Menge des abgespaltenen Jodalkyls bzw. -aryls bis zu einem gewissen Grenzwert, der bei aliphatischen Jodiden erreicht ist, wenn auf 3 Mol. Grignard-Verbindung 1 Mol. Alkyljodid, bei aromatischen, wenn auf 4 Mol. Grignard-Verbindung 1 Mol. Aryljodid abgegeben ist.

IV. Unabhängig von der Konzentration der Lösungen werden bei aliphatischen Organo-magnesiumjodiden auf 3 Mol. und bei aromatischen auf 4 Mol. Grignard-Verbindung 3 Atome Sauerstoff verbraucht.

Zu diesen Punkten ist im einzelnen Folgendes zu bemerken:

Zu I: Außer den 4 oben genannten Stoffen sind von verschiedenen Autoren noch eine Reihe weiterer Oxydationsprodukte angegeben. Davon finden sich aber die meisten nur in geringer Menge, wie Hydrochinon, *p*, *p'*-Dioxydiphenyl, *p*-Diphenyl-benzol; sie sind sicher als Nebenprodukte des Teils der Reaktion zu werten, der eigentlich zu Phenol führen sollte (vergl. unten). Schwieriger liegt die Frage nach der Bildung von Diarylen; in diesem Falle widersprechen sich die Angaben. H. Gilman¹³) erhielt bei *p*-Tolyl-magnesiumbromid 16% Ditolyl, H. Wuyts¹²) bei Phenyl-magnesiumbromid in sehr konzentrierter Lösung sogar 28% Diphenyl, während C. W. Porter und C. Steel¹⁴) in einer Reihe von Versuchen kein Anwachsen der von vornherein in den Lösungen vorhandenen Diphenyl-Menge im Verlauf der Oxydation beobachten konnten. Nun ist Folgendes zu bedenken: Gewisse Mengen von Diaryl entstehen stets bei Bereitung der Grignard-Lösungen infolge Fittigscher Reaktion, und es erscheint uns vorläufig noch nicht ausgeschlossen, daß selbst so beträchtliche Mengen, wie sie oben angegeben sind, von vornherein vorhanden waren, besonders wenn man berücksichtigt, daß Wuyts seinen höchsten Wert in einer ungewöhnlich konzentrierten Lösung gefunden hat und gerade unter diesen Umständen die Wurtz-Fittigsche Reaktion besonders begünstigt erscheint. Unsere eigne Erfahrung deckt sich mit der Angabe von C. W. Porter und C. Steel: In dem einzigen, von uns in größerem Maßstabe durchgeführten Versuch (10) wurden nach

beendeter Oxydation 10% Diphenyl erhalten; so viel war aber bestimmt auch schon in der frischen Lösung vorhanden, da unter den von uns eingehaltenen Bedingungen stets sogar etwas mehr als 10% vom angewandten Jod-benzol der Fittigschen Reaktion unterlagen, wie aus dem Verhältnis $\text{OH}':\text{J}'$ in der frisch bereiteten Lösung ohne weiteres entnommen werden kann.

Im Versuch 10 sind 25,5 g Jod-benzol zur Umsetzung gebracht worden; davon gehen 10% = 2,5 g für Fittigsche Reaktion ab, so daß 23 g für die Umwandlung in Phenylmagnesiumjodid verbleiben. Wenn diese 23 g bei der Einwirkung von Sauerstoff sich nach der Gleichung (2) umsetzten, so war zu erwarten¹⁸⁾:

Ber. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{J}$	5,75 g,	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	3,44 g,	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$	2,65 g.
Gef. „	5,03 g,	„	2,77 g,	„	1,01 g.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuchsergebnis kann in Anbetracht des durchaus nicht quantitativen Aufarbeitungsverfahrens beim Jod-benzol als gut und auch bei dem Carbinol noch als hinreichend bezeichnet werden; ganz schlecht aber ist sie beim Phenol. Wir haben dafür keine andere Erklärung, als daß dieser Abschnitt der Reaktion infolge Bildung zahlreicher Nebenprodukte (siehe oben) besonders unglatt verläuft.

Zu II: Die 2 ccm Äthan, die in Versuch 15 (Äthylmagnesiumjodid in Äthyläther) gefunden sind, kann man so deuten, daß auch bei der Oxydation aliphatischer Grignard-Verbindungen in allerdings sehr bescheidenem Umfange oxydative Aufspaltung des Äthers stattfindet. Doch ist die Menge so gering, daß sehr wohl auch Spuren von Feuchtigkeit die Äthan-Bildung veranlaßt haben können.

Versucht man, auf Grund des soeben noch einmal skizzierten, immerhin doch schon recht reichhaltigen, experimentellen Materials sich ein Bild von den einzelnen Phasen des komplizierten Reaktionsverlaufs zu verschaffen, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Offenbar haben wir es in den konzentrierten Lösungen mit zwei nebeneinander herlaufenden Serien aufeinander folgender Reaktionen zu tun, von denen die eine zur Abstoßung des Alkyl- oder Aryljodids führt, die andere nicht. Da die zweite Reaktion durch Verdünnung außerordentlich verlangsamt, d. h. praktisch unterdrückt wird, darf man annehmen, daß sie von höherer Ordnung ist als die erste, daß also z. B. die erste mono-, die zweite dimolekular verläuft. Die in Satz III und IV zusammengefaßten Tatsachen lassen sich kaum anders deuten als mit der Annahme, daß zuerst mit unmeßbarer Geschwindigkeit ein Komplex entsteht, der drei Atome Sauerstoff enthält und zwar entweder auf ein oder wahrscheinlicher auf zwei Atome Magnesium, also z. B. $[\text{CH}_3\cdot\text{MgJ} \dots 3\text{O} \dots \text{MgJ}\cdot\text{CH}_3, \text{Äther}]^{19)}$; über die Bindungsart der drei Sauerstoffatome sei keine Vermutung geäußert. Dieser Komplex reagiert nun zwar noch mit großer, aber immerhin geringerer Geschwindigkeit weiter in zweierlei Sinn:

¹⁸⁾ Benzol wurde nicht bestimmt; in allen vorliegenden Untersuchungen ist die Äquivalenz zwischen Carbinol und aromatischem Kohlenwasserstoff eine sehr gute.

¹⁹⁾ Es ist bemerkenswert, daß W. Manchot und O. Wilhelms bei ihren Untersuchungen über die katalytische Wirkung von Eisensalzen (B. **34**, 2479 [1901]; A. **325**, 105 [1902]) zur Annahme eines analogen Peroxyds $\text{Fe}_2\text{O}_5 = [2\text{FeO}, 3\text{O}]$ geführt worden sind; ihrer Ansicht haben sich A. K. Goard und E. K. Rideal, C. **1924**, I 2560, angeschlossen.

a) monomolekular, indem die beiden Jodatome durch Sauerstoff verdrängt werden, also $[\text{CH}_3\cdot\text{Mg} \cdots 3 \text{O} \cdots \text{Mg}\cdot\text{CH}_3, \text{Äther}] + \text{J}_2$ entstehen. Das Jod wirkt momentan auf noch unverändertes $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ in bekannter Weise ein unter Bildung von CH_3J und MgJ_2 , während der Ausdruck in der Klammer sich weiter in $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ umwandelt.

b) dimolekular: Der Komplex stößt mit noch 1 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ zusammen und oxydiert diese zu $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{MgJ}$. In dem Rest $[\text{CH}_3\cdot\text{Mg}\cdot\text{J} \cdots 2\text{O} \cdots \text{MgJ}\cdot\text{CH}_3, \text{Äther}]$ ist das Oxydationspotential soweit herabgesetzt, daß es zur Verdrängung der Jodatome nicht ausreicht, so daß einfach die beiden Methylgruppen zu Methoxyl-Resten oxydiert werden.

a und b spielen sich in konzentrierten Lösungen nebeneinander ab, in verdünnten kommt b zum Verschwinden. Bei den Bromiden überwiegt wegen der größeren Festigkeit der Bindung des Broms an Magnesium unter allen Umständen Reaktionsserie b.

Ähnliche Ansichten lassen sich über den Oxydationsverlauf der aromatischen Grignard-Verbindungen entwickeln. Der Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Organo-magnesiumhalogeniden liegt wesentlich darin, daß im letzteren Falle der Äther oxydiert wird. Warum allerdings diese Verschiedenheit besteht, läßt sich vorläufig nicht übersehen. Eben-
sowenig kann man sagen, ob der Äther zu dem von A. M. Clover²⁰⁾ und von H. Wieland und A. Wingler²¹⁾ untersuchten Ätherperoxyd oxydiert wird. Mit großer Wahrscheinlichkeit aber kann angenommen werden, daß die Oxydation des Äthers in unserem Falle nicht mit einer Dehydrierung²¹⁾ beginnt, denn diese würde Wasserstoffsperoxyd liefern, und dann müßte der Reaktionsverlauf sich ganz anders gestalten²²⁾.

Unsere Beobachtungen liefern eine sehr gute Erklärung für die von J. Dodonow und H. Medox²³⁾ beschriebene, höchst interessante Bildung von Tetraphenyl-phosphoniumbromid aus Triphenylphosphin und Phenyl-magnesiumbromid bei der Einwirkung von Sauerstoff. Wir nehmen mit Dodonow an, daß zunächst der Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdots \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \cdots \text{Äther}]$ entsteht; wenn auf diesen Sauerstoff einwirkt, so wird, durch die Beziehung zu dem nahen Triphenyl-phosphin begünstigt, Brom-benzol von Magnesium abgelöst und sofort von dem Triphenylphosphin aufgenommen.

In einer früheren Mitteilung²⁴⁾ haben wir angegeben, daß Methylmagnesiumjodid schon durch längeres Erhitzen auf 75° im Vakuum eine allmähliche Zersetzung erleide. Nach unseren neueren Versuchen ist diese Angabe nicht richtig; die Zersetzung, die wir damals beobachtet haben, rührt von nicht genügendem Luft-Abschluß her, und auch der Umstand, daß wir bei den Molekulargewichts-Bestimmungen anfänglich so stark schwankende Werte bekamen, ist damit zu erklären, daß wir damals von der ungeheuren Empfindlichkeit Grignardscher Lösungen gegen Sauerstoff noch keine Kenntnis hatten.

Wir haben die Absicht, die oben entwickelten Hypothesen weiterhin experimentell zu prüfen.

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1107 [1922].

²¹⁾ A. **431**, 311 [1923].

²²⁾ vergl. B. Oddo und R. Binaghi, Gazz. chim. Ital. **54**, 193 [1924].

²³⁾ B. **61**, 907 [1928].

²⁴⁾ B. **61**, 723 [1928].