

### 318. J. Houben, J. Boedler und W. Fischer: Über die Entstehung der Organo-magnesiumhaloide und ihr Verhalten gegenüber Halogenwasserstoffen, deren Ammonium- und Amin-salzen sowie gegenüber Anilin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichs-Anstalt Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Die Umsetzung der Alkyl-halogenide mit Magnesium zu Organo-magnesium-haloiden tritt nach Grignard<sup>1)</sup> mit zunehmender Kettenlänge mehr und mehr zugunsten der Würtz-Fittigschen zurück und schon mit 6 C-Atomen in den Hintergrund. Die sehr beträchtliche Beschränkung, die der so ungemein wichtig gewordenen Reaktion von ihrem Entdecker damit auf den Weg gegeben wurde, betraf zwar nur die beiden Gruppen der Bromide und Jodide. Denn die Organo-magnesium-chloride waren zur Zeit jener Angabe nicht bekannt. Sie sind erst nachträglich, nicht von Grignard, sondern von Houben<sup>2)</sup>, aufgefunden worden.

So blieb die Frage offen, ob und wie weit auch diese 3. Gruppe jener Einschränkung unterläge, um so mehr, als sich gerade die Organo-magnesium-chloride ihre besondere Bedeutung durch Billigkeit, technische Verwendbarkeit, bessere Ausbeuten und glattere Umsetzung erwarben. Mit ihr war die weitere zu beantworten, wie weit überhaupt die Angabe Grignards gültig sei, nachdem sich inzwischen eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von bestimmten, anscheinend katalytischen Einflüssen ergeben hatte, die dem französischen Forscher verborgen geblieben waren.

Die Untersuchung setzte eine zuverlässige Methode der quantitativen Bestimmung magnesiumorganischer Verbindungen voraus. Als solche wurde schon 1906 von Houben und Doescher<sup>3)</sup> ein maßanalytisches Verfahren ausfindig gemacht und in der Dissertation des einen von uns<sup>4)</sup> an zahlreichen Beispielen erprobt. Dieses Verfahren, das dann auch von Gilman<sup>5)</sup> ausgiebig benutzt worden ist, gestattet es, die ursprünglich entstandene Menge Organo-magnesiumhaloid festzustellen, unbeeinträchtigt von später, durch Anziehung von Wasser, Sauerstoff usw. entstandener Einbuße. Nur Kohlensäure ist am besten mit besonderer Sorgfalt auszuschließen. Das Verfahren beruht darauf, die ätherische oder benzolische usw. Lösung des Organo-magnesiumhaloids mit Eis und Wasser zu zersetzen und das entstehende Magnesiumhydroxyd mit Salzsäure maßanalytisch zu bestimmen. Nachträglich angelagerter Sauerstoff stört dabei ebensowenig wie Einwirkung von Feuchtigkeitsspuren während der Entstehung des Organo-magnesiumhaloids. Denn mit Sauerstoff bilden sich Alkoholate, aus diesen bei der Zersetzung mit Eiswasser wieder Magnesiumhydroxyd. Hat sich die Einwirkung der Luftkohlensäure nicht vermeiden lassen, so kann in Fällen, in denen es darauf

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. **24**, 438 [1901]; vergl. Tissier u. Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 835 [1901].

<sup>2)</sup> J. Houben u. L. Kesselkaul, B. **85**, 2523, 3695 [1902]; Houben, B. **39**, 1736 [1906]; Dtsch. Reichs-Pat. 162863; C. **1905** II, 1060.

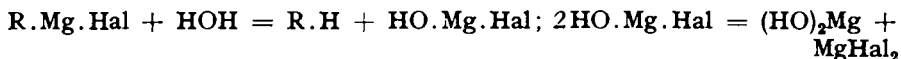
<sup>3)</sup> H. Doescher, Dissertat. Berlin 1908, S. 35 ff.

<sup>4)</sup> J. Boedler, Dissertat. Berlin 1923, S. 4—7, 33—64.

<sup>5)</sup> H. Gilman u. R. McCracken, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2462 [1923]; C. **1924** I, 1526; vergl. W. Schlenk in Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., 4. Bd., S. 725 [1924]; Gilman, Wilkinson, Fischel u. Meyers, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 150 [1923]; C. **1923** III, 735.

ankommt, die entstandene Carbonsäure durch Titration gleicher Anteile einmal mit Phenolphthalein und einmal mit Kongorot als Indicator ermittelt werden. Sorgfältig ist darauf zu achten, daß nicht übriggebliebenes Magnesium, das gewöhnlich sehr aktiv ist und Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung lebhaft zersetzt, zur Fehlerquelle wird. Am besten nimmt man soviel Überschuß an Alkylhaloid, daß alles Metall verbraucht wird. Bleiben Magnesiumflitterchen zurück, so braucht man sie nicht unbedingt abzufiltrieren. Man füllt mit absol. Äther bis zu bestimmtem Raume auf, läßt Schlamm und Metallteilchen absitzen und zieht mit der Pipette einen Teil der klaren Flüssigkeit für die Analyse ab.

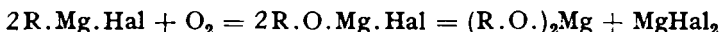
Nun haben als erste J. Meyer und K. Toegel<sup>6)</sup> zeigen können, daß die Entstehung eines Organo-magnesiumhaloids durch Zusatz von wenig Wasser stark zugunsten der Würtz-Fittigschen Reaktion unterbunden wird. Wir schrieben diese Wirkung nicht dem Wasser als solchem, sondern weil sie sich gerade im Zusammenwirken mit Organo-magnesiumsalz ergibt, einer durch Umsetzung damit entstehenden Verbindung zu, und glaubten, sie keinesfalls bei dem durch die Zersetzung entstehenden Kohlenwasserstoff, viel eher bei den Magnesium-haloiden oder -haloid-ätheraten, die zum Teil erheblich ätherlöslich, somit wirksam sind, suchen zu müssen. Die nach den beiden Gleichungen



etwa noch in Betracht zu ziehenden Halogenmagnesium- und Magnesiumhydroxyde schienen uns von geringerer Bedeutung zu sein.

Bei diesem Einfluß des Wassers war es uns wichtig, ein Verfahren zur Fernhaltung auch der geringsten Feuchtigkeitsmengen ausfindig zu machen. Es besteht darin, nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumdraht die Umsetzung bei Gegenwart von Natriummetall vorzunehmen. Die Fälle, in denen das Natrium selbst mit dem Halogenalkyl reagierte, bilden Ausnahmen.

Läßt sich so der katalytische Einfluß des Wassers ausschalten, so bleibt noch der ganz ähnliche des Luftsauerstoffs. Denn die durch ihn erzeugten Halogenmagnesiumalkoholate können nach der Gleichung



ebenfalls Magnesium-haloid bzw. -haloid-ätherat bilden. Außerdem aber können solche zum Teil erheblich ätherlöslichen Alkoholate aus Halogenalkylen mit besonders beweglichem Halogen Halogenwasserstoff abspalten, so die Menge des Halogenalkyls und die davon abhängige Ausbeute an Organo-magnesiumsalz stöchiometrisch vermindern und zugleich die katalytische Umstellung der Reaktion veranlassen. Dem begegneten wir durch eine vollkommen geschlossene Apparatur, die den Luftsauerstoff fernhielt.

Das zur Umsetzung benutzte Magnesium wurde so gut wie nie in Pulverform verwandt. Hat Magnesiumpulver, wenn auch scheinbar gut verschlossen, längere Zeit gestanden, so enthält es leicht sowohl Wasser wie Oxyd und Oxydhydrat. Die Umsetzung mit dem Alkylhaloid verzögert sich, und gleich anfangs tritt eine Abscheidung grauweißer Flocken von Magnesia auf, die

<sup>6)</sup> A. 847, 55 [1906].

sich, sobald genügend Organo-magnesiumhaloid gebildet ist, in diesem und Äther auflösen und zur Bildung von Alkoholat und Magnesiumhaloid Anlaß geben und damit zur Umstellung auf die Würtz-Fittigsche Reaktion. Muß ausnahmsweise zum Magnesiumpulver gegriffen werden, so wird es zweckmäßig frisch vom Block gefeilt. Es reagiert dann vorzüglich und rasch, aber auch kaum besser als die üblichen Magnesiumspäne aus der Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen bei Bremen. Sie enthalten 99.8% Mg und werden, wie wir fanden, durch kurzes Reiben im trocknen, am besten warmen Porzellanmörser erheblich reaktionsfähiger. So vorbehandelte Späne lassen sich auch mit Vorteil zur Bereitung der sogenannten „individuellen“ Organo-magnesiumsalze in Benzol benutzen und lösen sich bei mehrstündigem Erhitzen mit benzolischen Alkylhaloiden auf dem Wasserbade meistens bis auf etwa 10%.

Von den untersuchten Alkylhaloiden wurden die Chloride meistens aus den Alkoholen mit Chlorwasserstoff bereitet, wie im Versuchsteil angegeben. Je nach den Eigenschaften dieser Alkohole wurde das Darstellungsverfahren von Fall zu Fall etwas abgeändert.

Für die gleichartige Bereitung der Bromide gebrach es an einem ergiebigen und bequemen Verfahren zur Bereitung trocknen Bromwasserstoffs. Es wurde ein solches in der Einwirkung von Brom auf Tetralin gefunden. Durch Bromwasserstoff können nicht nur die Alkohole (außer Phenolen), sondern auch deren Äther in Bromalkyle verwandelt werden, und für Äthylbromid ist die entsprechende Behandlung gewöhnlichen Äthers geradezu das beste, bequemste und billigste aller Verfahren.

Ähnlich bequem gewinnt man aus Tetralin und Jod trocknen Jodwasserstoff zur Herstellung von Alkyljodiden.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Entstehung der Organo-magnesiumhaloide aus normalen Halogenalkylen.  
Die Prozente Organo-magnesiumhaloid beziehen sich auf die angewandte Menge Magnesium.

Alkyl	Chlorid	Bromid	Jodid	
C <sub>1</sub> Methyl .....	99.7	98.9	100	% Organo-magnesiumhaloid
C <sub>2</sub> Äthyl .....	98.6	97	96.4	„ „
C <sub>3</sub> Propyl .....	98.2	92.5	91.8	„ „
C <sub>4</sub> Butyl .....	98.5	88.5	85	„ „
C <sub>5</sub> Amyl .....	—	—	—	„ „
C <sub>6</sub> Hexyl .....	97.2	86.8	79.9	„ „
C <sub>7</sub> Heptyl .....	97.5	88.1	79	„ „
C <sub>8</sub> Octyl .....	96.2	86.8	81.7	„ „
C <sub>9</sub> Nonyl .....	—	—	—	„ „
C <sub>10</sub> Decyl .....	96	86.8	78	„ „
C <sub>11</sub> Cetyl .....	96	81.4	79.7	„ „
im Durchschnitt ...	97.6	89.6	85.8%	Organo-magnesiumhaloid

Die Ausbeute ist also durchschnittlich bei den Chloriden 8% höher als bei den Bromiden und 14% höher als bei den Jodiden.

## Graphische Darstellung der Tabelle 1.

## a) Normale Kohlenstoffkette.

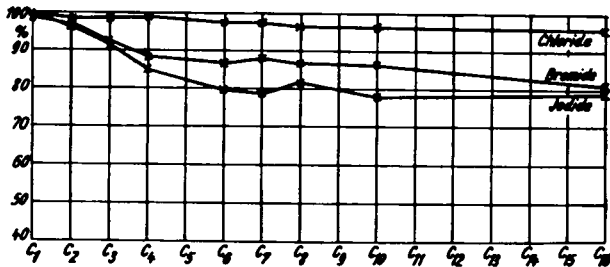


Fig. 1.

Tabelle 2.

## Entstehung der Isoalkyl-magnesiumhaloide.

Alkyl	Chlorid	Bromid	Jodid
C <sub>3</sub> Iso-propyl .....	93.9	83.5	57.5 %
C <sub>4</sub> „ -butyl .....	98.9	82.3	79.6 „
C <sub>5</sub> „ -amyl .....	96.3	79.1	75.1 „
C <sub>11</sub> „ -undecyl .....	89.7	62.1	42.9 „
im Durchschnitt .....	94.7	76.8	63.8 %

## Graphische Darstellung der Tabelle 2.

## b) Iso-Kohlenstoffkette.



Fig. 2.

Tabelle 3.

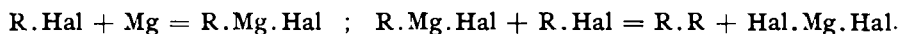
## Entstehung der ungesättigten Organo-magnesiumhaloide.

Alkyl	Chlorid	Bromid	Jodid
Allyl .....	17.6	18.1	— %
Phenyl .....	—	97.1	— „
Benzyl .....	92	—	— „
α-Naphthyl .....	—	97.2	— „

Fast durchweg ergeben also die Chloride die höchsten Ausbeuten an Organomagnesiumsalz. Nur das Methyljodid ist ihnen ebenbürtig. Selbst 16-gliedrige Chloride wie das Cetylchlorid zeigen mit 96% Ausbeute nur

ein geringes Nachlassen der Ausbeute, und es ist nicht einmal ganz sicher, ob dies nicht auf Rechnung geringer Mengen von Verunreinigungen des Chlorids zu setzen ist, die sich hier schwerer abtrennen lassen als bei den Anfangsgliedern.

Mit aller Sicherheit ergibt sich, daß Grignards Angabe, schon von 6 C-Atomen ab trete die Würtz-Fittigsche Reaktion in den Vordergrund, bei genügendem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff irrtümlich ist. Denn bis zum Cetyl-magnesiumbromid und auch -jodid — vom Chlorid ganz zu schweigen — lassen sich Ausbeuten von rund 80% erzielen. Beim Allylchlorid bildet sich rasch reichlich Magnesiumchlorid, womit die Reaktion alsbald zur Würtz-Fittigschen umschwingt, hier freilich auf dem Umwege einer Katalysierung der von Bert<sup>7)</sup> so genannten Houbenschen Reaktion<sup>8)</sup>, das heißt mit Zwischenbildung einer Grignard-Verbindung:



Im übrigen ist zu beachten, daß bei Anregung der Grignardschen Reaktion mit Hilfe von Methyljodid, Äthylbromid usw. die Menge des zugesetzten Anregungsmittels genau abgewogen werden muß, weil die entsprechende Menge Magnesia bei der maßanalytischen Bestimmung der Ausbeute an Organo-magnesiumhaloid in Abzug zu bringen ist, was bei der Anregung mit Jod entfällt. Bei letzterem ist aber zu beachten, daß es mit Organo-magnesiumhaloiden Magnesiumhaloid bildet, bei stärkerem Zusatz also den Umschwung zur Würtz-Fittigschen Reaktion begünstigt.

Die von uns gefundene bequeme Bereitungsweise trocknen Brom- und Jodwasserstoffs benutzten wir zur Nachprüfung einer Angabe von Hess und Rheinboldt<sup>9)</sup>, wonach Jodwasserstoff ganz im Gegensatz zu Chlorwasserstoff Äthyl-magnesiumjodid nicht angreifen soll. Und zwar soll dies nicht nur für die Systeme flüssiger oder gasförmiger Jodwasserstoff und trockne oder benzolische „individuelle“ Magnesium-Verbindung, sondern auch für ätherischen Jodwasserstoff und ätherisches Äthyl-magnesiumjodid gelten. Die Bemerkung, „daß Jodwasserstoff, in Äther gelöst, ohne Einwirkung auf Grignard-Äther-Lösung ist“, ist aber schon wegen der leichten Spaltbarkeit des Äthers durch Jodwasserstoff schwer verständlich. Denn diese, übrigens Hess und Rheinboldt nicht unbekannt, sondern ausdrücklich und als Ursache von Komplikationen, die der Äther dadurch gebe, erwähnte Spaltung müßte schon durch das Spaltungsprodukt, Alkohol und schließlich Wasser, zersetzend auf jedes, uns bisher bekannt gewordene Alkyl-magnesiumhaloid, also auch auf Äthyl-magnesiumjodid, wirken. Freilich löst sich Jodwasserstoff bei Atmosphärendruck und -temperatur in trockenem Äther nicht allzu reichlich, so daß die Spaltung langsam und spärlich verläuft. Löst man z. B. trocknen Halogenwasserstoff in wasserfreiem Äther und fügt diese Lösung zu ätherischer Organo-magnesiumhaloid-Lösung, so wird das Organo-magnesiumsalz von Chlor- und Bromwasserstoff gänzlich, von Jodwasserstoff aber unter Umständen, wenn zu wenig Lösungs-

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1577 [1925]; C. **1926** I, 1973; Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 587; C. **1928** I, 1950.

<sup>8)</sup> Houben, B. **36**, 3083 [1903]; Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 1157 [1903]; Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 481 [1904]; C. **1904** II, 1038; vergl. Werner u. Zilkens, B. **36**, 2116 [1903].

<sup>9)</sup> K. Hess u. H. Rheinboldt, B. **54**, 2043 [1921].

mittel genommen wurde, nur zu einem geringen Teile zerstört, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 4.

Prozentgehalt an Organo-magnesiumhaloid

	vor (nach Tab. 1)	nach der Einwirkung von ätherischem		
		HCl	HBr	HJ
$C_2H_5 \cdot MgCl$ .....	98.6	—	—	87.5 %
$C_2H_5 \cdot MgBr$ .....	97	—	—	85.1 „
$C_2H_5 \cdot MgJ$ .....	96.4	—	—	81.7 „
$CH_3 \cdot MgBr$ .....	98.9	—	—	85.1 „

Läßt man jedoch überschüssigen Jodwasserstoff einwirken, so zersetzt er sowohl Äthyl-magnesiumjodid wie die anderen Organo-magnesiumsalze, und zwar nicht nur ätherische, sondern auch die ätherfreien, sog. „individuellen“.

Wir haben auch die Einwirkung von halogenwasserstoffsaurer Salzen untersucht und die seinerzeit von Houben<sup>10)</sup> gemachten Beobachtungen nicht unwesentlich verbessern und ergänzen können. Denn es zeigten sich in dem Verhalten der 4 Halogenide des Ammoniums gegenüber Organo-magnesiumhaloiden Unterschiede, die Houben nicht erwähnt hat. Nach unseren Befunden werden nur die Alkyl-magnesiumjodide — wir untersuchten fast nur Äthyl-, in einzelnen Fällen auch Methyl-Verbindungen — von Salmiak, Ammoniumbromid und -jodid glatt zersetzt. Ganz unwirksam ist das Ammoniumfluorid. Praktisch so gut wie unzersetzt bleiben außerdem: durch Ammoniumbromid das Äthyl-magnesiumchlorid und -bromid, durch Salmiak aber nur das Äthyl-magnesiumchlorid. Folgende Tabelle gibt einen Überblick:

Tabelle 5.  
Zersetzung der Äthyl-magnesiumhaloide durch trockne Ammoniumsalze.

	$C_2H_5 \cdot MgCl$	$C_2H_5 \cdot MgBr$	$C_2H_5 \cdot MgJ$
$NH_4Cl$ .....	—	—	++
$NH_4Br$ .....	—	—	++
$NH_4J$ .....	++	++	++

(++ bedeutet starke, + schwache, — keine oder fast keine Zersetzung.)

Vielleicht ist die sicherlich verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze in den einzelnen Organo-magnesiumhaloid-Lösungen der alleinige Grund der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit. Jedenfalls gelten obige Aussagen nur für gewisse Konzentrationen der Lösungen (etwa normale), für kurze Zeiträume und für Ammoniumsalze mittelfeinen Verteilungszustandes, wie man sie bei gutem Zerreiben der aus Wasser krystallisierten Salze erhält, was für die Gewinnung vergleichbarer Ergebnisse sehr zu beachten ist. So vermag z. B. Salmiak im allerfeinsten Verteilungszustande, wie er beim Zusammentreffen gasförmigen Chlorwasserstoffs mit gasförmigem oder in Äther gelöstem Ammoniak entsteht, Äthyl-magnesiumchlorid deutlich wahrnehmbar und bei genügend langer Reaktionsdauer sogar vollständig

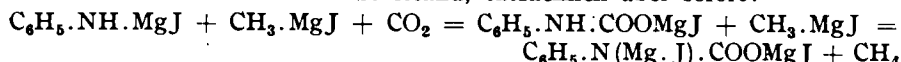
<sup>10)</sup> B. 88, 3019 [1905].

zu zersetzen. Methylamin-Hydrochlorid zeigt keine nennenswerte Steigerung der Einwirkung auf Äthyl-magnesiumchlorid, wohl aber das Triäthylamin-Chlorhydrat auf Äthyl-magnesiumchlorid wie -bromid und besonders -jodid, während das Tetraäthylammoniumjodid selbst bei Gegenwart von Eisenchlorid völlig unwirksam ist und Anilin-Chlorhydrat auf Äthyl-magnesiumchlorid fast so stürmisch wirkt wie freies Anilin. Ein Mol. Methyl-magnesiumjodid kann schon durch  $\frac{1}{2}$  Mol. Jodammonium zersetzt werden, wenn auch die Zersetzung langsamer vonstatten geht als mit 2—3 Mol.

Liegen einheitliche Organomagnesiumsalze mit kurzer Kette vor, so läßt sich auf Grund ihres unterschiedlichen Verhaltens gegen Salmiak oder Bromammonium an Hand obiger Tabelle erkennen, ob ein Chlorid, Bromid oder Jodid vorliegt. Hat man es aber mit Gemischen zu tun, so gelingt auf diesem Wege weder die Erkennung noch die Abtrennung bestimmter Organo-magnesiumhaloide, weil eine auffallende, bisher schwer zu erklärende Inaktivierung einsetzt. Während z. B. eine Äthyl-magnesiumjodid-Lösung von Salmiakpulver ziemlich lebhaft zersetzt wird, wird eine Mischung von Äthyl-magnesiumchlorid und -jodid äußerst schwer angegriffen, ebenso eine Mischung von Äthyl-magnesiumbromid und -jodid durch Bromammonium. Nur Jodammonium zersetzt anscheinend jede Mischung. Es kommt auch vor, daß gewisse Ammoniumsalze bestimmte Lösungen zunächst deutlich zersetzen, um dann rasch in der Wirkung nachzulassen, die auch durch Zusatz frischen Salzes nicht mehr belebt wird. Nur ein Zusatz des stets wirksamen Ammoniumjodids führt auch dann zur raschen Zersetzung.

Diese Versuche sind nur an Äthyl- und Methyl-magnesiumhaloiden ausgeführt worden. In der Tabelle sind zwecks besseren Vergleichs nur Äthyl-Verbindungen zusammengestellt.

Bei dieser Gelegenheit konnte auch die auffallende Beobachtung Houbens, wonach ein äquimolekulares Gemisch von Anilino- und Methyl-magnesiumjodid kein Kohlendioxyd aufnehmen soll, während jeder der beiden Bestandteile, Anilin-magnesiumjodid und Methyl-magnesiumjodid, für sich allein rasch solches verschluckt<sup>11)</sup>, aufgeklärt werden. Die beim Einleiten von Kohlen-säure in ein derartiges Gemisch im verschlossenen Gefäß auftretende Erscheinung beruht darauf, daß das Dioxyd zunächst vom Anilin-magnesiumhaloid aufgenommen, dadurch aber der HN-Gruppe eine so stark saure Wirkung verliehen wird, daß das Methyl-magnesiumhaloid unter Methan-Entwicklung zersetzt wird. Da ebensoviel Methan-Molekeln entstehen wie Kohlendioxyd-Molekeln zugeführt werden, bleibt das Gasvolumen im Rundkolben unverändert; ein Vakuum wird also durch die Absorption der Kohlen-säure nicht erzeugt. Sie wird deshalb aus dem Kohlen-säure-Entwickler nicht nachgesogen, und die Entwicklung kommt nach dem Ersatz der Dioxyd-durch Methan-Molekeln zum Stillstand, tatsächlich aber sofort:



### Beschreibung der Versuche.

1) Herstellung von trockenem Brom- und Jodwasserstoff (durch Einwirkung von Brom und Jod auf Tetralin).

a) Bromwasserstoff: In einem Destillierkolben von  $\frac{3}{4}$  l Inhalt wird  $\frac{1}{8}$  Mol Tetralin (26 g) so mäßig zum Sieden gebracht, daß die Dämpfe das

<sup>11)</sup> Houben, B. 38, 3017 [1905].

aufwärts gebogene und durch Aufblasen erweiterte Ansatzrohr kaum erreichen. Aus einem cylindrischen aufgeschliffenen Scheidetrichter wird nun in die Siedeatmosphäre des Tetralins  $\frac{1}{5}$  Atom Brom (16 g) zutropft. Man sieht, wie das Brom sofort entfärbt wird unter Bildung von HBr. Der Bromwasserstoff wird in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen und titriert. Es werden so nacheinander  $4 \times 16$  g Br zugegeben und jedesmal die Ausbeute an HBr festgestellt:

zu 26 g Tetralin:

Brom	Verbrauch 1-n. NaOH	Br als HBr	% Ausbeute	Bemerkung
1 $\times$ 16 g	166.4 ccm	13.3 g	83	farblose Lösung
2 $\times$ 16 „	193.9 „	15.5 „	97	„ „
3 $\times$ 16 „	180.2 „	14.4 „	92	„ „
4 $\times$ 16 „	166.4 „	13.3 „	83	Lsg. durch Br leicht gelb gefärbt.

Bei  $5 \times 16$  g Brom färbte sich die Vorlage derart gelb, daß die Titration sehr ungenau geworden wäre. Nach  $4 \times 16$  g Br setzten sich am Kolbenhalse zahlreiche, weiße, blättrige Krystalle ab, die den Schmelzpunkt des Naphthalins hatten. Der Rückstand im Kolben wurde destilliert und ergab 15 g Naphthalin, 10 g Monobromnaphthalin und einen Rest von Polybromnaphthalin. Fig. 3 zeigt einen Laboratoriumsapparat zur Herstellung von trockenem Bromwasserstoff aus Brom und Tetralin.

Auf einem etwa 750 ccm fassenden Rundkolben befindet sich ein eingeschliffener cylindrischer Scheidetrichter, der mit einem ebenfalls eingeschliffenen Trockenrohr verschlossen ist. Das Trockenrohr wird am besten mit Ätznatron gefüllt. Der Rundkolben besitzt ein Ansatzrohr mit 3 Kugeln, die durch Luftkühlung als Rückflußkühler für das siedende Tetralin dienen sollen. Man bringt auf einem Babo-Blech im Kolben etwa 50 g Tetralin mäßig zum Sieden. Das Tetralin soll nur so stark sieden, daß die Dämpfe noch die beiden untersten Kugeln des Ansatzrohres erreichen. Man läßt nun getrocknetes Brom in die Siedeatmosphäre des Tetralins gleichmäßig zutropfen. Man beobachtet, wie das Brom bereits im Dampfraum sofort entfärbt wird unter Bildung von HBr. Etwa noch mitgerissenes Brom wird in den untersten Kugeln des Ansatzrohres durch das sich hier verdichtende Tetralin entfärbt. Der gleichmäßig starke Strom trocknen Bromwasserstoffgases wird durch Abstellen der Wärmequelle und der Bromzufuhr sofort unterbrochen.

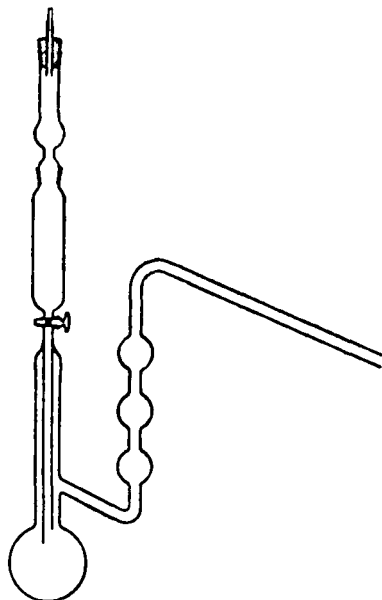


Fig. 3  
(Kolbenraum = 750 ccm).

b) Jodwasserstoff: In einem 1 l-Kolben mit aufwärts gebogenem und durch Aufblasen erweitertem Ansatzrohr wurden 20 g Tetralin mäßig



zum Sieden gebracht und dazu die berechnete Menge Jod (1 Mol. auf 1 Atom), 20 g, 2-mal zugegeben. Der farblose Jodwasserstoff wurde in Wasser aufgefangen und titriert:

Jod	zu 20 g Tetralin:			
	Verbrauch 1-n.NaOH	J als HJ	Ausbeute	Bemerkung
1 × 20 g	141.5 ccm	17.96	89.8%	klare Lösung
2 × 20 g	144.6 „	18.36	91.8%	„ „

Durch weitere Jod-zugabe wurden neue Mengen Jodwasserstoff entbunden.

- 2) Herstellung der Alkylhaloide und Alkyl-magnesiumhaloide.  
Maßanalytische Bestimmung der Organo-magnesiumsalze.  
a) Normale Kohlenstoffkette.

Magnesium und Methylchlorid: Hier wurde käufliches Methylchlorid aus einer Stahlflasche in einen Rundkolben mit Chlorcalcium-Verschluß geleitet, der 1.000 g Mg-Späne von 0.998 g Metallgehalt, 30 ccm wasserfreien Äther und ein Körnchen Jod enthielt. Das Magnesium war mit Jodmethyl angeätzt, dann mit trockenem Äther gewaschen. Zur Kühlung diente ein Gemisch aus Schnee und kryst. Chlorcalcium. Die Umsetzung begann langsam, nahm erst bei Zimmertemperatur unter Siedeerscheinung sichtbaren Fortgang und wurde deshalb zeitweilig durch Fortnahme des Kühlgemisches beschleunigt. Nach 5 Stdn. war alles Metall gelöst. Der Kolbeninhalt wurde auf Eis gegossen, das Magnesiumhydroxyd mit 50 ccm n-HCl gelöst und durch Rücktitration ein Verbrauch von 40.9 ccm festgestellt. Bei völligem Übergang in Organo-magnesiumchlorid würden für 0.998 g Mg rund 41.04 ccm benötigt worden sein. Sie hatten somit 99.7% Organo-magnesiumsalz gebildet. Bei Berücksichtigung der Fehlergrenze war die Umsetzung vermutlich quantitativ.

Magnesium und Methylbromid: In einem Bombenrohr wurden 10 g wasserfreier Methylalkohol unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit Bromwasserstoff aus Brom und Tetralin gesättigt. Die Gewichtszunahme betrug 28 g. Das Rohr, zugeschmolzen und 6 Stdn. in der Wasserbadkanone erhitzt, enthielt 2 Flüssigkeitsschichten, deren obere, wäßrige sich nach der Abkühlung mit der Zeit auf 5.8 ccm vermehrte. Es berechnen sich 5.6 ccm Wasser. Das Rohr wurde unter guter Kühlung geöffnet, der Inhalt in einen gut gekühlten Destillierkolben gegossen, der überschüssige HBr mit wenig Bicarbonat neutralisiert und das Brommethyl bei Zimmerwärme in eine gekühlte Vorlage überdestilliert.

Nunmehr wurden die Abflußröhren von 2 Destillierkolben durch ein kurzes Schlauchstück verbunden, ein Kolben mit 10 g Methylbromid, der andere mit 1 g Mg-Spänen, 30 ccm trockenem Äther und etwa 1 g blankem Natrium beschickt, die Kolbenhäse verschlossen und das Methylbromid bei Zimmerwärme langsam überdestilliert. Die Umsetzung kam rasch in Gang und wurde trotz guter Kühlung äußerst lebhaft; nach  $\frac{1}{2}$  Stde. war alles Magnesium gelöst, das Natrium aber völlig unangegriffen. Das Natrium wurde entfernt, die Lösung mit Eis zersetzt und wie oben titriert. Verbrauch 40.6 ccm n-HCl, entsprechend 98.9% Organo-magnesiumbromid, ber. auf 99.8-proz. Mg. Vermutlich läßt sich auch hier eine quantitative Umsetzung erzielen wie beim Methylchlorid und -jodid. Der Ausfall wurde wahrscheinlich

durch einen geringen Wassergehalt des Methylbromids verursacht und deshalb im folgenden alle verwendeten Halogenalkyle mindestens 2 Tage über Chlorcalcium getrocknet.

Magnesium und Methyljodid, 1. Versuch: Es wurde von käuflichem Methyljodid ausgegangen, das 2 Tage über Chlorcalcium getrocknet war, und 6 g des Jodids mit 1 g Magnesiumspänen und 30 ccm trockenem Äther am Rückflußkühler unter Chlorcalcium-Verschluß in Reaktion gebracht, auf Eis gegossen und titriert. Verbraucht statt der theoret. Menge von 41.04 ccm *n*-HCl 41.05 ccm gleich 100% Methyl-magnesiumjodid.

2. Versuch: Diesmal wurde mit 1 g Mg-Spänen, 20 ccm wasserfreiem Äther und 6 g wasserfreiem Methyljodid bei guter Kühlung unter Luftabschluß gearbeitet. Eine Glasbirne mit knieförmigem Rohr war fest in den Hals eines langhalsigen Rundkolbens eingesetzt und enthielt die Mg-Späne, die durch Neigen und Bewegen zu kleinen Anteilen nach und nach in die Methyljodid-Lösung gebracht wurden. Dann wie üblich verarbeitet, erforderte das Reaktionsgemisch statt der theoretischen 41.04 ccm *n*-HCl 41.0 ccm, entspr. 99.9% Ausbeute, die sich in solcher Höhe beim Methyljodid leicht und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erzielen läßt. Praktisch ist die Ausbeute dieselbe wie beim vorhergehenden Versuch. Die Apparatur ohne Rückflußkühlung und Trockenverschluß ist aber einfacher. Dieses Gerät wurde im folgenden überall da verwendet, wo „unter Luftabschluß“ angegeben ist. — Angegebener Tabellen-Wert: 100%.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse mit weiteren Alkylhalogeniden niedergelegt.

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trocken- er Äther	Stärkeverbrauch nach d. Zentr. in ccm 1-n. HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.- Wert	Bemerkungen
Äthylchlorid						
1. Vers. ....	1	20	40.45	98.57	} 98.6	1. Umsetzungsdauer 4 Stdn. Unter Luftabschluß, Eis-Kochsalz-Kühlung und Jod-Katalysator bis zur Lösung des Mg geschüttelt. 2. Umsetzungsdauer 5 Stdn.
2. „ ....	1	25	40.45	98.57		
Äthylbromid						
1. Vers., 5 g ....	1	25	39.8	96.98	} 97	Unter Luftabschluß Während der Reaktion Na zugegeben.
2. „ 5 g ....	1	25	33.8	96.98		
Äthyljodid						
1. Vers., 10 g ...	1	50	40.1	97.72	} 96.4	Unter Luftabschluß Am Rückflußkühler; Mg in 3 Portionen zugegeben. Wie Vers. 1, am Rückflußkühler Unter Luftabschluß. Wie Vers. 5, bei Gegenwart von Na.
2. „ 10 g ...	1	50	40.2	97.96		
3. „ 10 g ...	1	30	39.00	95.04		
4. „ 10 g ...	1	50	39.05	95.16		
5. „ 5 g ....	0.5	30	19.85	96.74		
6. „ 5 g ....	0.5	30	19.65	95.77		

Alkylhalogenid	gMg	ccm trock- ner Äther	Säureverbrauch nach d. Zers. in ccm 1-n.HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.- Wert	Bemerkungen
<i>n</i> -Propyl- chlorid <sup>12)</sup>						
1. Vers., 4 g . . . .	1	25	40.2	97.96	} 98.2	Jod als Katalysator, unter Luftabschluß. Wie Vers. 1. Chloridlösung vor der Reak- tion. 5 Min. mit Na getrock- net, nach Entfernung des Na Jod zugegeben.
2. „ 4 g . . . .	1	25	40.4	98.45		
3. „ 4 g . . . .	1	25	40.4	98.45		
<i>n</i> -Propylbromid						
1. Vers., 6 g . . . .	1	30	38.00	92.60	} 92.5	Unter Luftabschluß. Wie Vers. 1, bei Gegenwart von Na. Wie Vers. 1.
2. „ 6 g . . . .	1		38.00	92.60		
3. „ 6 g . . . .	1		37.9	92.36		
<i>n</i> -Propyljodid						
1. Vers., 5 g . . . .	0.5	30	19.02	92.70	} 91.8	Unter Luftabschluß Wie Vers. 1. Wie Vers. 1. Wie Vers. 1, am Rückfluß- kühler.
2. „ 5 g . . . .	0.5		17.09	87.24		
3. „ 5 g . . . .	0.5		18	87.73		
4. „ 5 g . . . .	0.5		18,35	89,43		
<i>n</i> -Butylchlorid <sup>13)</sup>						
1. Vers., 4 g . . . .	0.5	20	20.3	98.94	} 98.5	1. Unter Luftabschluß, Jod als Katalysator. 2. Wie Vers. 1, mit Kongorot titriert.
2. „ 4 g . . . .	0.5		20.1	97.96		
<i>n</i> -Butylbromid						
1. Vers., 5 g . . . .	0.5	20	17.8	86.75	} 88.5	Unter Luftabschluß, Eis- Kochsalz-Kühlung. Wie Vers. 1, Kühlung durch Eiswasser. Am Rückflußkühler ohne Kühlung; bei siedendem Äther war die Reaktion mit 5 g Bromid in 20 Min. be- endet. Nach Zugabe von 5 g Bromid noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt.
2. „ 5 g . . . .	0.5		18.3	89.23		
3. „ 10 g <sup>14)</sup> .	0.5	25	18.17	89.56		

Ein Versuch bei Gegenwart von Natrium wurde abgebrochen, da nach wenigen Minuten das Natrium reagierte.

<sup>12)</sup> 1170-proz. *n*-Propylalkohol vom spezif. Gewicht 0.87 wird mit 400 g  $K_2CO_3$  durchgeschüttelt, worauf sich nach einigen Min. eine gesättigte wäbr. Schicht bildet. Von dieser abgehoben, eine Nacht über  $Na_2SO_4$  getrocknet und filtriert, zeigt der Alkohol  $d_{18}^{18}$ : 0.815, statt 100-proz.: 0.807. Zur Darstellung größerer Mengen Propylchlorid wird der trockne Propylalkohol in einer größeren Flasche unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit trockenem HCl gesättigt und in Bombenrohre gefüllt. Beim Erhitzen auf 100° hat sich nach 6 Stdn. das Esterwasser in berechneter Menge abgeschieden. Das Chlorid wird destilliert und mit  $CaCl_2$  getrocknet.

<sup>13)</sup> Das Butylchlorid wurde hergestellt durch Veresterung des *n*-Butylalkohols mit trockenem HCl und Destillation.

<sup>14)</sup> Dieser Versuch zeigt, daß ein Überschuß von Bromid die bereits entstandene Organomagnesiumhaloid-Verbindung nicht zersetzt.

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trock- ner Äther	Säureverbrauch nach d. Zers. in ccm 1-n.HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.- Wert	Bemerkungen
<i>n</i> -Butyljodid						
1. Vers., 5 g....	0.5	20	16.9	82.37	85	Am Rückflußkühler. Unter Luftabschluß. Unter Luftabschluß.
2. „ .....	0.5	20	17.8	86.75		
3. „ .....	0.5	20	17.6	85.78		
<i>n</i> -Hexylchlorid <sup>15)</sup>						
1. Vers., 5 g....	0.5	20	19.95	97.23	97.2	Unter Luftabschluß; Jod als Katalysator; Umsetzung be- ginnt 1 Stde. nach Zugabe des Jods. Wie Vers. 1.
2. „ .....	0.5	20	19.95	97.23		
<i>n</i> -Hexylbromid <sup>16)</sup>						
6 g.....	0.5	20	17.8	86.8	86.8	Am Rückflußkühler (ohne Außenkühlung). Umsetzungs- dauer 20 Min.
<i>n</i> -Hexyljodid						
1. Vers., 6 g....	0.5	20	7.4	36.06	79.9	Käufliches Hexyljodid (Kahl- baum) aus Mannit. Am Rückflußkühler (ohne Außen- kühlung). Wie Vers. 1. Hexyljodid aus <i>n</i> -Hexylalko- hol durch Verestern mit trock- nem HJ aus J und Tetralin.
2. „ .....	0.5	20	6.4	31.19		
3. „ .....	0.5	20	16.4	79.93		
<i>n</i> -Heptylchlorid						
8 g.....	0.5	20	20.0	97.5	97.5	Heptylchlorid aus <i>n</i> -Heptyl- alkohol durch Verestern mit HCl; Jod als Katalysator; Umsetzung sehr langsam, nur sehr schwaches Sieden des Äthers.
<i>n</i> -Heptylbromid						
7 g <sup>17)</sup> .....	0.5	20	18.08	88.1	88.1	Die Lösung des Bromids im Äther wurde aus einer Pi- pette durch den Rückfluß- kühler zum Mg zutropft.

<sup>15)</sup> Das *n*-Hexylchlorid wurde hergestellt aus *n*-Hexylalkohol durch Veresterung mit trockenem HCl. Nach zweimaligem Sättigen mit HCl und Erhitzen schied sich im Bombenrohr die konstante Menge Esterwasser, 3.5 ccm aus 20 g Hexylalkohol, ab.

<sup>16)</sup> Herstellung wie beim Chlorid.

<sup>17)</sup> Das Heptylbromid wurde hergestellt aus dem Alkohol durch Veresterung mit trockenem HBr aus Brom und Tetralin. Das abgeschiedene Esterwasser wurde von dem Bromid getrennt, das Bromid mit Äther aufgenommen und mit K<sub>2</sub>O getrocknet. Nach Verjagen des Äthers im Vakuum besaß das undestillierte Bromid folgenden Bromgehalt:

0.2395 g Sbst.: 0.2451 AgBr.

Ber. Br 44.63. Gef. Br 43.55.

Das Bromid war somit bezogen auf Br 97.58-proz.

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trock- ner Äther	Säureverbrauch nach d. Zerk. in ccm 1-n. HCl (Phenolphthaleïn)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.- Wert	Bemerkungen
<i>n</i> -Heptyljodid 8 g .....	0.5	20	16.2	79	79	Die Jodid-Lösung wie beim voranstehenden Versuch zum Mg zugetropft. (Käufliches Heptyljodid.)
<i>n</i> -Octylchlorid						Unter Luftabschluß mit Jod als Katalysator
1. Vers. ....	1	20—30	39.5	96.26	} 96.3	Die Umsetzung beginnt meist erst nach 1—2 Stdn. Die vollkommene Lösung des Magnesiums erfordert in der Regel 8 Stdn. Octylchlorid wurde im Überschuß bis zur vollständigen Lösung des Metalls zugegeben.
2. „ .....	1	20—30	39.5	96.26		
3. „ .....	0.5	20—30	19.75	96.26		
4. „ .....	0.5	20—30	19.8	96.5		
<i>n</i> -Octylbromid 6 g .....	0.5	20	17.8	86.8	86.8	Das Bromid wurde aus dem Alkohol durch Veresterung mit BrH bis zur Abscheidung der berechneten Menge Wasser dargestellt, mit Äther aufgenommen und mit K <sub>2</sub> O getrocknet. Nach Verjagen des Äthers im Vak.: 0.1384 g Sbst.: 0.1340 g AgBr. Ber. Br 41.38. Gef. Br 41.2.
<i>n</i> -Octyljodid						
1. Vers. ....	1	30	19.75	48.28		1.—3. Versuch: Umsetzung unter Luftabschluß mit Außenkühlung. Nach Lösg. ungefähr der Hälfte des Mg krystallisiert die Org.-Mg-Verbindung aus, was die weitere Umsetzung behindert. Es wird darauf mit Glaskugeln versetzt und zeitweilig geschüttelt. Erst nach mehreren Tagen ist das Mg gelöst.
2. „ .....	1	30	19.75	48.28		
3. „ .....	1	30	14.8	36.06		
4. Vers., im Über- schuß (9 g)	0.5	20	16.22	79.05	} 81.7	4. u. 5. Vers.: Am Rückflußkühler bei siedendem Äther ohne Außenkühlung. Jodid-Äther-Lösung mittels Pipette eingetropft wie beim Heptylbromid.
5. Vers., 6.5 g ..		20	17.3	84.32		

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trockener Äther	Säureverbrauch nach d. Zerschmelzen in ccm 1-%. HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.-Wert	Bemerkungen
<i>n</i> -Decylchlorid 8 g .....	0.5	20	19.7	96	96	Aus dem Alkohol durch Veresterung mit HCl bis zur Abscheidung der berechneten Menge Wasser. Am Rückflußkühler mit Jod als Katalysator und nach Anätzen des Mg mit Jodmethyl. Mg erst nach 9 Stdn. gelöst.
<i>n</i> -Decylbromid 8 g .....	0.5	20	17.81	86.8	86.8	Herstellung analog dem Chlorid. Umsetzung am Rückflußkühler ohne Außenkühlung. Bromid-Äther-Lösung mittels Pipette eingetroppt
<i>n</i> -Decyljodid 1. Vers., 8 g ....	0.5	20	13.77	66.8	78	Herstellung analog dem Chlorid. Umsetzung 1. am Rückflußkühler. Nach Lösung etwa der Hälfte des Mg kristallisierte das Org.-Mg-Salz. Die Umsetzung wurde am 2. Tage auf dem Wasserbade beendet. 2. Jodid-Äther-Lösung durch den Rückflußkühler mittels Pipette bis zur Lösung des Mg eingetroppt.
2. „ 8 g ....	0.5	20	16	78		
<i>n</i> -Cetylchlorid 8 g .....	0.5	20	19.7	96	96	Darstellung aus Cetylalkohol siehe unten. Das Mg wurde mit Jodmethyl angeätzt und mit Jod als Katalysator auf dem Wasserbade in 6 Stdn. gelöst.

#### Darstellung des *n*-Cetylchlorids.

In ein Bombenrohr werden 20 g geschmolzener Cetylalkohol eingefüllt. Nach Erstarren des Alkohols werden 20 g Äthylalkohol darüber eingefüllt, bei Eis-Kochsalz-Kühlung mit HCl gesättigt und 6 Stdn. in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemp. wird aus der abgebrochenen Capillare durch den Druck des Äthylchlorids das Esterwasser abgelassen, nach Öffnen des Rohres das Äthylchlorid vorsichtig verjagt und nochmals mit 20 g Äthylalkohol versetzt und mit HCl gesättigt. Nach nochmaligem Erhitzen in der Wasserbadkanone, Ablassen des Esterwassers und Verjagen des Äthylchlorids bleibt ein Gemenge von Cetylalkohol und einem größeren Teil Cetylchlorids übrig. Auf der Nutsche abgesaugt, erhält man ein bei Zimmertemperatur nicht mehr erstarrendes Öl. Um den letzten Rest Cetylalkohol zu verestern, sättigt man das Öl noch einmal mit HCl und gibt zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit für HCl wenig Äthyl-

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trock- ner Äther	Säureverbrauch nach d. Zers. in ccm 1-n.HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg.-Salz	Tab.- Wert	Bemerkungen
<i>n</i> -Cetyl bromid 12 g .....	0.5	30	16.7	81.4	81.4	Darstellung siehe unten. Die Umsetzung wird durch Auskristallisieren des Org.-Mg.-Salzes beeinträchtigt und auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Metalls durchgeführt.
<i>n</i> -Cetyl jodid 1. Vers., 15 g ...	0.5	30	16.3	79.44	} 79.7	Käufliches <i>n</i> -Cetyl jodid. Am Rückflußkühler nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade begonnen und, da die Org.-Mg.-Verb. auskristallisiert, auf dem Wasserbade beendet bis zur völligen Lösung des Metalls.
2. „ 16 g ...	0.5	30	16.4	79.93		

alkohol hinzu. Nachdem wieder in der Wasserbadkanone erhitzt worden ist, wird das Öl mit Äther aufgenommen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur verjagt. Das zurückbleibende Chlorid, Schmp.  $15^\circ$ , ergab: 0.2384 g Sbst.: 0.1264 g  $\text{AgCl}$ . Ber. C. 13.6. Gef. Cl 13.1. Es war somit bezogen auf Cl 96.3-proz.

Eine andere Menge Cetylchlorid wurde durch Chlorieren des Cetylalkohols mit  $\text{PCl}_5$  hergestellt und im Vakuum destilliert (12 mm).

0.1572 g Sbst.: 0.0697 g  $\text{ClAg}$ .

Ber. Cl 13.6. Gef. Cl 11.0.

Das Chlorid war somit bez. auf Cl 81-proz. Es entfärbte intensiv Brom in Tetrachlorkohlenstoff.

#### Darstellung des *n*-Cetyl bromids.

20 g Cetylalkohol werden im Bombenrohr mit wenig überschüss. Eisessig versetzt, HBr unter Kühlung mit Wasser eingeleitet und bis zur Acetylierung des Alkohols 1—2 Stdn. in der Wasserbadkanone erhitzt. Das entstandene Acetylbromid (Sdp.  $81^\circ$ ) wird bei Zimmertemperatur im Vakuum gut verjagt, die Lösung noch 4-mal mit HBr gesättigt und in der Wasserbadkanone erhitzt. Zur Brombestimmung wird das Acetylbromid gut verjagt und mit  $\text{K}_2\text{O}$  getrocknet.

	Substanz g	gef. AgBr g	gef. % Br	% an Bromid
1-mal Sättigen .....	0.2426	0.0503	8.82	34.49
2-mal Sättigen .....	0.2383	0.1083	13.94	53.24
3-mal Sättigen .....	—	—	—	—
4-mal Sättigen .....	0.2766	0.1533	23.58	90.07
5-mal Sättigen .....	0.2148	0.1267	25.1	95.88

b) *iso*-Alkyl-magnesiumsalze.

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trock- ner Äther	Säureverbrauch nach d. Zsm. in cem. 1-n. HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.- Wert	Bemerkungen
<i>iso</i> -Propylchlorid						
1. Vers., 6 g ....	1	30	38.5	93.82	93.9	Unter Luftabschluß und Jod als Katalysator.
2. „ 6 g ....	1	30	38.82	94.6		
3. „ 6 g ....	1	30	38.25	93.21		
<i>iso</i> -Propylbromid						
1. Vers., 4 g ....	0.5	30	17.05	83.10	83.5	Unter Luftabschluß bei Ge- genwart von Natrium. Unter Luftabschluß ohne Ge- genwart von Natrium. Unter Luftabschluß ohne Ge- genwart von Natrium.
2. „ 4 g ....	0.5	30	17.29	84.27		
3. „ 4 g ....	0.5	30	17.05	83.10		
<i>iso</i> -Propyljodid						
1. Vers., 5 g ....	0.5	30	9.8	47.76	57.5	Unter Luftabschluß. Unter Luftabschluß. Unter Luftabschluß. Unter Luftabschluß. Unter Luftabschluß bei Ge- genwart von Natrium wäh- rend der Umsetzung.
2. „ 5 g ....	0.5	10	13.2	64.33		
3. „ 5 g ....	0.5	30	13.2	64.33		
4. „ 5 g ....	0.5	20	10.2	49.71		
5. „ 5 g ....	0.5	20	12.63	61.56		
<i>iso</i> -Butylchlorid						
1. Vers., 10 g ...	1	30	40.58	98.9	98.9	Herstellung des Chlorids durch Veresterung von <i>iso</i> - Butylalkohol bis zur Ab- scheidung der berechneten Wassermenge. Umsetzung mit angeätztem Mg (Jod- methyl) Jod als Katalysator, träge, erst nach Stdn. be- ginnend, nach 8 Stdn. (Schütteln des Kolbens) be- endet.
2. „ 10 g ...	1	30	40.55	98.82		
<i>iso</i> -Butylbromid						
1. Vers., 10 g ...	1	30	34.2	83.34	82.3	Käufliches <i>iso</i> -Butylbromid. Umsetzung unter Luftab- schluß.
2. „ 10 g ...	1	30	33.25	81.03		
3. „ 10 g ...	1	30	33.92	82.66		
<i>iso</i> -Butyljodid						
1. Vers., 6 g ....	0.5	20	15.85	77.25	79.6	Das Jodid wurde durch Ver- esterung des Alkohols mit trocknem HJ hergestellt (Abscheidung der berechne- ten Wassermenge.) 1. Am Rückflußkühler ohne Außen- kühlung. 2. Jodid-Äther- Lösung während der Um- setzung zutropft.
2. „ 6 g ....	0.5	20	16.8	81.88		



Alkylhalogenid	g Mg	ccm trockner Äther	Säureverbrauch nach d. Vers. in ccm 1-n. HCl (Phenolphthalein)	Entsprechnend % Org.-Mg-Salz	Tab.-Wert	Bemerkungen
<i>iso</i> -Amylchlorid						
1. Vers., 6 g . . . .	1	30	40.16	97.78	96.3	Jod als Katalysator; nach 5 Stdn. alles Mg gelöst. " " " " Während der Umsetzung wurde trockner Wasserstoff eingeleitet.
2. „ 6 g . . . .	1	30	38.82	94.6		
3. „ 6 g . . . .	1	30	39.74	96.84		
4. „ 6 g . . . .	1	30	39.8	96.99		
5. „ 6 g . . . .	1	30	39.1	95.28		
<i>iso</i> -Amylbromid						
1. Vers., 10 g . . .	1	30	32.0	77.98	79.1	Luftabschluß. Luftabschluß. Wie 1 und 2, aber bei Gegenwart von Natrium Am Rückflußkühler, bei sd. Äther, ohne Außenkühlung.
2. „ 10 g . . .	1	30	31.75	77.37		
3. „ 10 g . . .	1	30	32.22	78.52		
4. „ 10 g . . .	1	30	31.8	77.49		
5. „ 10 g . . .	0.5	30	16.6	80.90		
6. „ 10 g . . .	0.5	30	16.9	82.37		
<i>iso</i> -Amyljodid						
1. Vers., 10 g . . .	1	30	30.51	74.35	75.1	Unter Luftabschluß. Unter Luftabschluß. Am Rückflußkühler mit Eiswasser-Außenkühlung. Am Rückflußkühler ohne Außenkühlung. Jodid-Äther-Lösung während der Umsetzung zugetropft.
2. „ 10 g . . .	1	30	29.4	71.64		
3. „ 5 g . . . .	0.5	20	14.27	69.55		
4. „ 5 g . . . .	0.5	20	16.21	78.03		
5. „ 5 g . . . .	0.5	20	16.85	82.12		
<i>iso</i> -Undecylchlorid						
9 g . . . . .	0.5	30	18.4	89.7	89.7	Darstellung s. unten. Mg mit Jodmethyl angeätzt, Jod als Katalysator. Umsetzung begann erst nach 4 Stdn.
<i>iso</i> -Undecylbromid						
10 g . . . . .	0.5	20	12.75	62.1	62.1	Dargestellt aus dem Carbinol mit HBr bei Wasserbadwärme, mit K <sub>2</sub> O getrocknet. Weiteres unten.

Darstellung von Nonyl-methyl-carbinol aus Nonyl-methyl-ke-ton durch Reduktion mit Natrium.

In einen Standcylinder von 1 l Inhalt werden 200 ccm Wasser und darauf eine Lösung von 50 g Nonyl-methyl-ke-ton in 125 ccm Äther gegeben. Für die Reduktion werden 50 g Natrium, ungefähr die 4-fache ber. Menge (13.35 g) verwandt und je nach Heftigkeit der Wasserstoff-Entwicklung nach und nach zugegeben. Später wird dabei das Wasser auf 300 ccm aufgefüllt und ebenso der Äther mit 50 ccm ergänzt. Nach Lösung des Natriums wird die ätherische Schicht mit NaHSO<sub>3</sub> mehrere Stdn. geschüttelt, wobei der rosenölartige Geruch des Undecyl-carbinols immer intensiver wird und der unangenehmere des Ketons verschwindet, obwohl die Spuren des Ketons kaum einen Niederschlag hinterlassen. Das Carbinol wird bei 128°/19.5 mm destilliert, Ausbeute 32 g.

Zur Herstellung des Undecylchlorids wird das Nonyl-methyl-carbinol mit trockenem HCl im Bombenrohr bei Wasserbadtemperatur bis zur Abscheidung der ber. Menge Esterwasser verestert. Das Chlorid siedet bei 113.5°/12.5 mm.

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trockener Äther	Reineverbrauch nach d. Zerteilung in ccm 1-n. HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.-Wert	Bemerkungen
<i>iso</i> -Undecyljodid						Darstellung aus dem Carbinol mit HJ bei Wasserbadwärme.
15 g .....	0.5	30	8.8	42.9	42.9	Am Rückflußkühler unter Zutropfen der Jodid-Äther-Lösung.

## c) Einige ungesättigte Organo-magnesiumsalze.

<b>Allylchlorid</b>						
1. Vers., 5 g ....	0.5	20	3.25	15.84	} 17.6	1. Luftabschluß. Jod als Katalysator; Wasser-Kühlung.
2. „ 5 g ....	0.5	20	3.99	19.45		
<b>Allylbromid</b>						
1. Vers., 7 g ....	1	20	4.84	11.79	} 18.1	Am Rückflußkühler ohne Außenkühlung.
2. „ 5 g ....	0.5	20	5.2	25.34		
3. „ 5 g ....	0.5	20	2.3	11.21		
4. „ 5 g ....	0.5	20	4.9	23.88		
<b>Brombenzol</b>						
1. Vers., 7 g ....	1	30	39.8	96.99	} 97.1	Luftabschluß; Eis-Kochsalz-Kühlung.
2. „ 7 g ....	1	30	39.9	97.23		
<b>Benzylchlorid</b>						
1. Vers., 7 g ....	1	75	38.0	92.60	} 91.9	Luftabschluß; Chlorid 1 Tag über CaCl <sub>2</sub> getrocknet.
2. „ 7 g ....	1	25	37.85	92.24		
3. „ 7 g ....	1	50	37.9	92.36		
4. „ 7 g ....	1	75	37.38	91.09		
5. „ 7 g ....	1	25	37.60	91.63		
6. „ 7 g ....	1	25	36.0	87.73		
7. „ 7 g ....	1	50	38.6	94.06		
8. „ 7 g ....	1	25	38.2	93.09		
9. „ 7 g ....	1	25	38.0	92.60		
10. „ 7 g ....	1	25	37.7	91.87		

Diesen Versuchen waren 8 Vorversuche vorhergegangen, die eine durchschnittliche Ausbeute von 80.32% Org.-Mg-Salz ergeben hatten.

Alkylhalogenid	g Mg	ccm trockner Äther	Säureverbrauch nach d. Zers. in ccm 1-n.HCl (Phenolphthalein)	Entsprechend % Org.-Mg-Salz	Tab.-Wert	Bemerkungen
$\alpha$ -Naphthylbromid						
1. Vers., 9 g . . . .	1	30	39.95	97.35	} 97.2	1. Am Rückflußkühler, Jod als Katalysator. 2. Luftabschluß, Jod als Katalysator, Gegenwart von Natrium. Einige Stdn. nach der Lösung des Mg bilden sich im Kolben Krystalle von Org.-Mg-Salz. Sie erhitzen sich an der Luft unter Abgabe von Äther, lassen sich nach dem Waschen mit Petroläther unzersetzt absaugen und unter Petroläther aufbewahren Zeigen sonst das typische Verhalten der Org.-Mg-Salze.
2. „ 9 g . . . .	1	30	39.85	97.11		

Die folgenden Versuche wurden in Normalschliffgeräten von Greiner und Friedrichs vorgenommen, die Schliffe aber trotz ihrer Vorzüglichkeit noch mit Xylol oder Paraffinöl abgedichtet. Die Grignard-Lösungen wurden, wenn nötig, durch eine Glas-Sinterplatte der genannten Firma filtriert, und zwar unter Druck von Stickstoff. Hierbei werden alle unter Druck stehenden Schliffe durch Stahlfedern zusammengehalten. Die Lösungen wurden unter Stickstoff bereitet, der durch Pyrogallol-Alkali von Sauerstoff und durch Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd von Wasser befreit wurde. Der Luftabschluß wurde stets durch ein Chlorcalcium- oder Pentoxyd-Rohr und eine Pyrogallol-Waschflasche hergestellt, entwickelte Gase über Wasser in einem umgestülpten 1-l-Meßcylinder aufgefangen und die Gefahr des Zurücksteigens durch Zwischenschaltung von Quecksilber beseitigt. Die gasvolumetrischen und zum Teil auch die gasanalytische Angaben können auf analytische Genauigkeit nicht entfernt Anspruch erheben, weil Diäthyläther als Lösungsmittel diente, der die Gase zum Teil löst, zweitens aber auch eine hohe und stark veränderliche Dampfspannung besitzt. Auch auf die Löslichkeit der Gase in Wasser konnte keine Rücksicht genommen werden. Die Reduktion der Volumina auf Normalbedingungen hatte deshalb keinen Zweck. Alle zur Verwendung kommenden Ammoniumsalze waren im Vakuum über Pentoxyd in Pulverform scharf getrocknet.

Vergleich der Einwirkung von Jod- und Chlorwasserstoff auf Organo-magnesiumhaloid-Lösungen.

1) Einwirkung auf Organo-magnesiumsalz-ätherate: a) 0.6 g Mg-Späne wurden in 20 ccm absol. Äther mit überschüssigem Methyljodid völlig gelöst, dann trockner Jodwasserstoff 10 Min. über 75 ccm wasserfreien, eisgekühlten Äther geleitet, wobei sich dieser in 2 Schichten trennte. Die

obere, fast farblose und klare, wurde abgetrennt und langsam in die Methylmagnesiumjodid-Lösung eingetropf. Dabei entwickelten sich sofort 600 ccm, d. i. die berechnete Menge, Methan.

b) Eine aus 0.3 g Mg-Spänen, etwa 30 ccm trockenem Äther und über-schüssigem Methyljodid bereitete Lösung von Methylmagnesiumjodid wurde unter sorgfältiger Eiskühlung mit trockenem Jodwasserstoff behandelt, dann dieser durch trocknen Stickstoff verdrängt, sodann Wasser zugetropft. Es entwickelten sich nur noch 30 ccm Gas statt der ber. Menge von 300 ccm. Also waren 90% der Methylmagnesiumjodid-Lösung durch den Jodwasserstoff zersetzt worden.

2) Einwirkung auf „individuelles“ Äthylmagnesiumjodid:  
a) Einwirkung von Chlorwasserstoff: Unter 18 ccm Benzol wurden 1.2 g Mg-Späne (Kahlbaum) (1 Mol.) mit 4.4 ccm Äthyljodid (1.1 Mol.) unter der katalytischen Wirkung von 5 Tropfen Dimethyl-anilin (0.04 Mol.) durch 8-stdg. Erhitzen zu 75% aufgelöst, wie am Ende des Versuchs durch Rückwägung des ungelösten Magnesiums festgestellt wurde. Das Benzol wurde durch Erhitzen in einem Strom trocknen Stickstoffs verjagt und über den Rückstand phosphor-pentoxyd-trockner Chlorwasserstoff geleitet. Er verdrängte während 5-stdg., ganz langsamen Durchleitens unter sehr deutlicher Wärmeentwicklung außer 400 ccm Stickstoff 800 ccm eines Gases, das sich gasanalytisch als Äthan erwies. Theoretisch wären aus 0.9 g Mg 900 ccm Äthan zu erwarten gewesen. Als nur noch reiner Chlorwasserstoff die Apparatur verließ, wurde er durch trocknen Stickstoff verdrängt und in die im Kolben verbliebene Masse ganz langsam unter guter Eiskühlung Wasser getropft. Dadurch wurden noch 50 ccm Gas entbunden; 0.3 g Mg wurden zurückgewonnen. Auch hier hatten sich also 10—5% der Zersetzung durch HCl entzogen.

b) Einwirkung von Jodwasserstoff: Der Ansatz des vorigen Versuchs wurde verdoppelt, die käuflichen Mg-Späne jedoch durch frisch von einer Mg-Stange (I.-G.-Farben) abgefeilte feinste Spänchen ersetzt. Es wurde nur 4 Stdn. gekocht, wobei ein Mg-Rückstand von 0.2 g blieb, der Umsatz also 90% des Metalls erreichte. Der von Benzol befreite, in diesem Falle mit Glasperlen vermischte Kolbeninhalt wurde 3 Stdn. unter Kühlung mit Eiswasser mit einem langsamen Strom trocknen, aus volumetrischen Gründen auch völlig luftfreien Jodwasserstoffs behandelt. Der Jodwasserstoff wurde durch langsames Auftropfen wäßriger Jodwasserstoffsäure ( $d$ : 1.96) auf reichliche Mengen Phosphor-pentoxyd bereitet, von den letzten Resten Jod durch mit Jodwasserstoffsäure benetztem rotem Phosphor befreit, über einer 20 cm langen Schicht Phosphor-pentoxyd getrocknet und schließlich durch Glaswolle geleitet, um etwa mitgerissenes Jod und Pentoxyd zurückzuhalten. Die Zersetzung des Äthylmagnesiumjodids ging mit solchem Jodwasserstoff mindestens ebenso lebhaft vonstatten wie mit Chlorwasserstoff, wie der kräftigen Erwärmung und Gasentwicklung zu entnehmen war. Innerhalb von 3 Stdn. wurden außer 400 ccm Stickstoff aus der Apparatur noch etwa 2000 ccm statt der berechneten 2200 ccm Äthan entwickelt. Es wurde gasanalytisch als solches nachgewiesen.

Nennenswerte Unterschiede der Umsetzung mit Jod- und mit Chlorwasserstoff fanden sich also auch hier nicht.

Verhalten von Organo-magnesiumhaloiden gegen Ammonium- und Aminsalze.

1) Methyl-magnesiumjodid und Jodammonium: 0.6 g Mg-Späne wurden in 20 ccm absolutem Äther mit überschüssigem Methyljodid gelöst, innerhalb der geschlossenen Apparatur sodann 1.8 g Jodammonium (0.5 Mol.) in die Lösung geschüttet. In wenigen Min. waren bereits mehrere Hundert ccm Methan entwickelt; nach einigen Stdn. trat bei häufigem Schütteln Konstanz des Volumens bei 630 ccm ein. Ber. 600 ccm.

2) Äthyl-magnesiumjodid und Chlorammonium: Eine Lösung von 0.3 g Mg in 20 ccm Äther mit überschüssigem Äthyljodid wurde durch 4 g Chlorammonium bei 20° in 5—10 Min. völlig zersetzt. Es entwickelten sich 280 ccm Gas statt der ber. 300 ccm.

3) Äquimolekulare Mischung von Äthyl-magnesiumjodid und -chlorid zu Chlorammonium: 0.3 g Mg wurden in 10 ccm Äther mit Äthyljodid, ebenso 0.3 g Mg in 10 ccm Äther mit Äthylchlorid völlig in Lösung gebracht, die Lösungen vereinigt und mit 4 g Salmiak bei 20° versetzt. In 5—10 Min. entwickelten sich nur 25 ccm Gas, in 2 Stdn. bei gleichmäßig langsamer Umsetzung 150 ccm. Jetzt wurde eine Lösung von 0.3 g Mg und Äthyljodid in 10 ccm Äther zugesetzt, was jedoch für die nächste halbe Stde. keinen wesentlichen Anstieg der Gasentwicklung bezüglich der Geschwindigkeit hervorrief. Nach einer weiteren halben Stde. war die Reaktion jedoch in bedeutend schnellerem Gang (insgesamt 3 Stdn.). Es waren 4—500 ccm Gas, nach im ganzen 5 Stdn. statt der ber. 900 ccm Gas deren 800 entstanden.

4) Äthyl-magnesiumjodid zu Triäthylamin-Chlorhydrat: 1.2 g Mg, 4.1 ccm Äthyljodid (1 Mol.) und 40 ccm Äther, zum Schluß 3 Stdn. gekocht (0.05 g Mg ungelöst), wurden bei 20° mit 7 g (1 Mol.) Triäthylamin-Chlorhydrat in kleinen Anteilen innerhalb der Apparatur versetzt. Die heftige Umsetzung lieferte in ganz kurzer Zeit, nach Maßgabe des Hineinschüttens, die ber. Menge von 1200 ccm Äthan. Der Kolbeninhalt war zum Schluß geschichtet.

5) Äthyl-magnesiumjodid zu Tetraäthylammoniumjodid und Eisenchlorid: Ein Ansatz wie der des vorhergehenden Versuchs wurde mit 6 g Tetraäthylammoniumjodid (0.5 Mol.) versetzt. Trotz häufigen Umschüttelns trat auch nach 2 Stdn. nicht die geringste bemerkbare Umsetzung ein. Man fügte zur Anregung 0.08 g Eisenchlorid (0.01 Mol.) in wenig Äther hinzu, wodurch sofort 80 ccm Gas entbunden wurden. Sie stammten aus Nebenreaktionen, vermutlich aus einer Umsetzung des Organo-magnesiumhaloids mit überschüssigem Äthyljodid. Eine katalytisch beschleunigte Zersetzung der Organo-magnesiumsalz-Lösung durch Tetraäthylammoniumjodid ließ sich auch im Verlauf von 20 Stdn. nicht beobachten. Auf einen Versuch mit Tetraäthylammoniumchlorid wurde daraufhin verzichtet.

6) Äthyl-magnesiumchlorid zu Chlorammonium: 0.3 g Mg (1 Mol.) wurden mit überschüssigem Äthylchlorid in 10 ccm Äther gelöst, durch kurzes Kochen das überschüssige Äthylchlorid entfernt. Dann wurden bei 20° 2 g Salmiak (2 Mol.) zugegeben, was aber weder bei mehrstdg. Stehenlassen noch bei halbstdg. Kochen eine nennenswerte Gasentwicklung veranlaßte. Auch kleine Mengen Äthyljodid und Äthyl-magnesiumjodid wirkten hier nicht anregend. Schließliches Zufügen von Wasser entband in rascher Umsetzung die ber. Menge von 300 ccm Gas.

Ein 2. Ansatz aus 1.2 g Mg (1 Mol.) und 3.5 ccm Äthylchlorid (1 Mol.) in 40 ccm Äther wurde zum Schluß 3 Stdn. gekocht und enthielt dann nur noch 0.08 g ungelöstes Metall. Bei 20° wurden nun 5.3 g allerfeinstes, aus Chlorwasserstoff und Ammoniak in Äther bereitetes Chlorammonium zugefügt. Es entwickelten sich sehr bald Bläschen. Nach 1 Stde. hatten sich in gleichmäßig ruhiger Umsetzung 200 ccm, am nächsten Morgen 1100 ccm, d. i. die ber. Menge Äthan, entwickelt. Der Kolbeninhalt erschien fast erstarrt. Allerfeinste Verteilung des Salmiaks erwies sich also als ausschlaggebend.

7) Äthyl-magnesiumchlorid zu Triäthylamin-Chlorhydrat: Ein Ansatz aus 1.2 g Mg (1 Mol.) und 3.5 ccm Äthylchlorid (1 Mol.) in 40 ccm Äther, wie im 2. der unter 6) beschriebenen Versuche behandelt, wurde teilweise mit 8 g Triäthylamin-Chlorhydrat beschickt. Es entwickelten sich in ziemlich lebhafter Umsetzung in kurzer Zeit 1100 ccm Äthan, die ber. Menge.

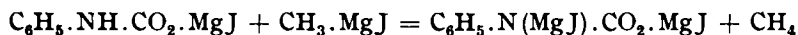
8) Äthyl-magnesiumbromid zu Chlor- und Jodammonium: 0.6 g Mg in 20 ccm Äther mit Äthylbromid völlig gelöst und dann mit 4 g Salmiakpulver versetzt, gaben sofortige Gasentwicklung, die nach 15 Min. 250 ccm betrug, dann aber stark nachließ. Nach 50 Min. waren erst 330 ccm entwickelt. Zugabe von weiteren 2 g Salmiakpulver verursachte keine Beschleunigung. Nach 60 Min. waren erst 350 ccm entwickelt. Als nun 3 g Jodammoniumpulver zugesetzt wurden, trat in 5—10 Min. völlige Zersetzung ein. Es wurden statt der ber. Menge von 600 ccm Gas 550 ccm entbunden.

9) Äthyl-magnesiumbromid zu Brom-, Chlor- und Jodammonium: Eine Lösung von 0.6 g Mg in 20 ccm Äther mit Äthylbromid wurde von 5 g Bromammoniumpulver kaum angegriffen. Nach 1.5 Stdn. hatten sich nur 30 ccm Gas entbunden. Dann wurden 4 g Salmiakpulver zugesetzt, die recht lebhaft einwirkten, so daß nach 5 Min. 250 ccm Gas entwickelt waren. In weiteren 5 Min. wurden nur noch 50 ccm nachentwickelt, und eine Zugabe von weiteren 2 g Salmiakpulver hatte in 20 Min. nur eine Förderung um weitere 50 ccm auf im ganzen 350 ccm zur Folge. Zugabe von 2 g Jodammoniumpulver zersetzte dann den Rest rasch, so daß statt der ber. 600 ccm Gas 550 ccm erhalten wurden.

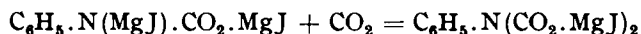
#### Versuche mit Anilin-magnesiumjodid.

1) 1.2 g Mg-Späne (2 Mol.) wurden in 30 ccm Äther mit 7.5 g Methyljodid (2.1 Mol.) nach Möglichkeit gelöst, dann unter Eiskühlung und gutem Umschwenken 2.3 g Anilin (1 Mol.) eingetropt, wobei die ber. Menge Methan, 600 ccm, entbunden wurde. Inzwischen wurde eine Apparatur zum Einleiten von Kohlendioxyd zusammengestellt, bestehend aus Kipschem Entwickler, Waschflasche mit Bicarbonat-Lösung, Chlorcalcium- und Pentoxyd-Rohr, Glaswolle-Rohr und Rundkölbchen von der gleichen Größe wie vorhin und mit im Kolbenhalse endigendem Einleitungsrohr. Das Rundkölbchen stand mit einer 33-proz. Kalilauge enthaltenden Waschflasche und der Gas-auffang-Apparatur in Verbindung. Das ganze System wurde mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt, dann das dioxyd-gefüllte Kölbchen rasch mit dem die Organo- und Organazo-magnesiumjodid-Lösung enthaltenden vertauscht und das Durchleiten von Kohlensäure fortgesetzt. Das Dioxyd verdrängte zunächst die im Rundkölbchen enthaltene Luft bzw. den Stickstoff, dann das Methan, das mit fortschreitender Bildung des Phenyl-carb-

aminats durch dessen Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid nach der Gleichung



entstand. Statt der ber. Menge von 600 ccm wurden 400 ccm aufgefangen, vielleicht ein Zeichen, daß sich doch ein Teil des Methyl-magnesiumjodids durch Übergang in Acetat dieser Umsetzung entzieht. Die hellgraue, anfangs einheitliche Flüssigkeit trennte sich dabei in 2 flüssige Schichten. Um festzustellen, ob nach Aufhören der Methan-Entwicklung weitere Kohlensäure etwa nach der Gleichung



aufgenommen werde, wurde der folgende Versuch angestellt.

2) Aus 1.0 g Mg (1 Mol.) und 6 g Methyljodid (1 Mol.) wurde in wenig Äther die Methyl-magnesiumsalz-Lösung so bereitet, daß man zunächst überschüssiges Magnesium (1.2 g) verwandte und durch stundenlanges Kochen das Methyljodid völlig umsetzte. Dann wurde in einem Stickstoffstrom vom ungelösten Metall sorgfältig abgegossen, mit Äther gut nachgespült und unter Eiskühlung 3.9 g Anilin (1 Mol.) zugetropft, wobei fast die ber. Methanmenge, fast 1000 ccm, entbunden wurde. Es wurde mehrere Stdn. mit Kohlendioxyd abgesättigt, die Kohlensäure durch Stickstoff verdrängt, sodann eine wie oben bereitete frische Lösung von 1.0 g Magnesium in 6 g Methyljodid und etwa 20 ccm Äther zugegeben. Es entstand eine ruhige, gleichmäßige Gasentwicklung, 820 ccm statt 1000, wobei der halbfeste Kuchen in eine völlig flüssige, sich unten absetzende Schicht überging. Mittels einer Bunte-Bürette konnte jetzt eine langsame, aber deutliche Aufnahme von Kohlendioxyd festgestellt und messend verfolgt werden. Die Bürette war mit Quecksilber gefüllt und wurde aus einer Kohlendioxyd-Bombe gespeist. Statt der ber. 1000 ccm wurden aber nur 450 ccm aufgenommen, vielleicht infolge der äußerst zähe-schmierigen Beschaffenheit der entstehenden Masse, vielleicht aber auch aus chemischen Gründen. Immerhin ist der Beweis erbracht, daß unter obigen Bedingungen entstehendes phenylcarbaminsaures Magnesiumjodid zu über 80% mit Methyl-magnesiumjodid unter Methan-Entbindung sich umzusetzen und die dabei entstehende Verbindung dann wieder beträchtliche Mengen Kohlensäure zu binden vermag. Bemerkenswert ist auch, daß in einem Gemisch aus Anilino- und Methyl-magnesiumjodid beim Einleiten von Kohlendioxyd dieses vorwiegend der stickstoffhaltigen Verbindung einverleibt wird (unter Weiterumsetzung des Produkts mit dem Methyl-magnesiumjodid und Methan-Entwicklung), so daß zunächst für jede aufgenommene Molekel  $\text{CO}_2$  eine Molekel Methan entbunden wird. Es scheint die — inzwischen schon weitgehend verwirklichte — Möglichkeit zu bestehen, durch passende Anordnung das Methan durch Sauerstoff zu ersetzen und so ein wenn auch rein äußerliches Modell der pflanzlichen Kohlensäure-Assimilation zu schaffen.