

HEINZ GÜNTER VIEHE und MICHAEL REINSTEIN

Dichlormethan als Lösungsmittel für Grignard-Reagenzien

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 7. Mai 1962)

Grignard-Ätherate sind im allgemeinen recht stabil und reagieren in inerten Lösungsmitteln genauso wie in Ätherlösung. Dichlormethan erweist sich in vielen Fällen als vorteilhaftes Solvens für Grignard-Ätherate. Es ist vor allem durch Nichtbrennbarkeit und gutes Lösungsvermögen, zum Beispiel für die in Äther schwerlöslichen magnesiumorganischen Derivate der Acetylenreihe, den meisten anderen Lösungsmitteln überlegen. In einigen Fällen werden interessante Reaktionen zwischen Grignard-Verbindungen und Dichlormethan beobachtet.

Auf dem Wege zu heterosubstituierten Acetylenverbindungen¹⁾ stießen wir auf eine metallorganische Polyhalogen-Kohlenstoff-Verbindung, die ihrer erwarteten Zersetzung durch Metallhalogenid-Abspaltung möglicherweise durch stabilisierende Komplexbildung mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther entging. Versuche, diesen durch Dichlormethan zu verdrängen, zeigten die außerordentliche Stabilität dieses Lösungsmittels auch gegenüber den meisten anderen Grignard-Ätheraten und führten zu der vorliegenden Untersuchung.

Tab. 1. zeigt eine Gegenüberstellung von einfachen Reaktionen mit Grignard-Verbindungen in Äther und Dichlormethan. Die Ausbeuten sind nicht maximal, sondern entstammen Doppelversuchen unter Bedingungen, die zugehörigen Literaturangaben²⁾ entsprechen. Der Tab. 1 zufolge kann also Dichlormethan in vielen Fällen den Äther als Lösungsmittel für Grignard-Reagenzien ersetzen. Dabei erfolgt die Darstellung der letzteren als Ätherate nach wie vor am besten in reinem Äther. Dieser kann aber bis auf den komplexgebundenen Anteil destillativ entfernt und durch das in vielen Fällen günstigere Dichlormethan ersetzt werden. Da die meisten Ätherate lagerfähig³⁾ sind, können sie zum Gebrauch einfach in Dichlormethan gelöst werden, das als besondere Vorteile die Nichtbrennbarkeit neben ausgezeichnetem Lösungsvermögen aufweist. So sind die in Äther schwerlöslichen Grignard-Verbindungen des Acetylens und seiner Carbinole meist in Dichlormethan löslich und liefern in diesem Medium gute Ausbeuten (Tab. 2). Nur das viel teurere und chemisch ebenfalls nur begrenzt stabile Tetrahydrofuran ist damit vergleichbar.

Die Stabilität des Dichlormethans⁴⁾ gegenüber Grignard-Ätheraten variiert sehr mit deren Struktur. Die Grignard-Ätherate des Methyl- und Phenylacetylens zum Beispiel geben auch nach eintägigem Rückflußkochen in Dichlormethan praktisch die

¹⁾ H. G. VIEHE und Mitarbb., *Chem. Ber.* **92**, 1270, 1950, 3064 [1959]; **95**, 319 [1962].

²⁾ Literaturangaben im Versuchsteil.

³⁾ Übersicht F. RUNGE, *Organometallverbindungen*, S. 217, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1944.


⁴⁾ Für besondere Stabilisierungseffekte vgl. H. G. VIEHE und E. FRANCHIMONT, *Chem. Ber.* spätere Mitteilung.

Tab. 1. Kondensationen mit Grignard-Ätheraten in Äther und Dichlormethan

Grignard-Verbindung	Keton	Ausbeute an tertiärem Alkohol in % in Äther	in CH ₂ Cl ₂
CH ₃ MgBr	(C ₂ H ₅) ₂ CO	89	92
CH ₃ CH ₂ MgBr	(C ₂ H ₅) ₂ CO	91	87
n-C ₃ H ₇ MgBr	(CH ₃) ₂ CO	85	82
n-C ₄ H ₉ MgBr	(CH ₃) ₂ CO	80	81
n-C ₄ H ₉ MgCl	(CH ₃) ₂ CO	83	78
n-C ₄ H ₉ MgJ	(CH ₃) ₂ CO	85	76
C ₆ H ₅ MgBr	(CH ₃) ₂ CO	95	91
C ₆ H ₅ C≡CMgBr	(CH ₂) ₅ CO	—*)	81

*) Wegen Schwerlöslichkeit in Äther wurde auf einen Vergleich verzichtet.

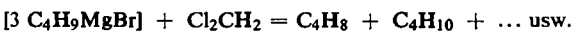
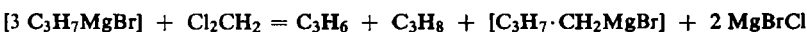
Tab. 2. Kondensationen mit Grignard-Ätheraten aus der Acetylenreihe in Dichlormethan

Grignard-Verbindung	Keton	% tert. Alkohol
BrMgC≡CMgBr	(CH ₂) ₄ CO	57
C ₃ H ₇ C≡CMgBr	(CH ₂) ₅ CO	68
C ₆ H ₁₃ C≡CMgBr	(CH ₂) ₅ CO	74
 OMgBr	(CH ₂) ₅ CO	62

gleiche Ausbeute an Kondensationsprodukten wie die frisch in Äther bereiteten metallorganischen Präparate. Laut Titration waren selbst nach 4 Tagen höchstens 10% Grignard-Verbindung verbraucht. Anders verhalten sich die höheren aliphatischen Grignard-Verbindungen, von denen sich die primären allerdings so langsam zersetzen, daß gewöhnliche, schnell verlaufende Kondensationsreaktionen kaum gestört werden dürften⁵⁾. Sekundäre und tertiäre Grignard-Verbindungen reagieren recht schnell und komplex. An einigen Beispielen wurde dieses Reaktionsverhalten etwas näher untersucht.

Äthyl-magnesiumbromid zersetzt sich als Ätherat je nach Äthergehalt in siedendem Dichlormethan in ein bis zwei Tagen. Dabei bildet sich die zur Neutralisation notwendige Menge Chloranion neben fast einem Moläquivalent Gas. Die chromatographische Analyse zeigt zusammen etwa drei Viertel fast gleicher Volumina Äthan und Äthylen sowie etwa ein Viertel wieder ungefähr gleicher Volumina Propan und Propen neben einigen Prozenten Butan und Buten. Auch bei Verwendung von „Reinstmagnesium“⁶⁾ für die Grignard-Darstellung werden weder Reaktionsgeschwindigkeit noch Produktzusammensetzung merklich beeinflusst.

Folgende Formulierung beschreibt anscheinend die Reaktionsergebnisse:



⁵⁾ So findet die Angabe Erklärung, n-Butylmagnesiumchlorid und Dichlormethan reagierten nicht miteinander: C. R. KINNEY und WM. L. SPLIETHOFF, J. Amer. chem. Soc. 71, 746 [1949].

⁶⁾ Magnesium 99.99% der Firma Johnson & Matthey, London, Cat. Nr. JM 125.

Formal findet man also in der n-Alkyl-Grignard-Reihe neben einer Disproportionierung des organischen Restes in Paraffin und Olefin eine Reduktion des Dichlormethans zu einer CH_2 -liefernden Verbindung, die möglicherweise entsprechend der Formulierung in Klammern zum Einbau in die primäre Grignard-Verbindung befähigt ist. Auch ein einleitender, vielleicht radikalischer Halogen-Metall-Austausch könnte zu Chlormethyl-magnesiumhalogenid als „ CH_2 -liefernder Verbindung“ führen. In sehr untergeordnetem Maße zeigt sich auch deren Dimerisierung zum Äthylen, das allerdings nur bei den Dichlormethan-Reaktionen der höheren primären Grignard-Verbindungen erkennbar ist. Entsprechend dem Äthyl-magnesiumbromid verhalten sich n-Propyl- und n-Butyl-magnesiumhalogenid: Aus n-Propyl-magnesiumbromid-ätherat in Dichlormethan entsteht hauptsächlich ein Gemisch fast gleicher Volumina Propan und Propen neben ebenfalls etwa gleichen Teilen Butan und Buten.

Die Kombination von Grignard-Ätheraten mit organischen Halogenverbindungen, besonders in Gegenwart von katalytischen Mengen an Schwermetallsalzen⁷⁾, gehört zu den häufig untersuchten Systemen von „radikalischen Grignard-Reaktionen“. Trotz des gleichen Ergebnisses mit zum Vergleich verwendetem „Reinstmagnesium“⁶⁾ sind auch bei unseren Reaktionen Schwermetallspuren nicht ganz ausgeschlossen. Auf Zugabe von Kobaltsalzen⁸⁾ erhöhte sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des n-Propyl-magnesiumhalogenids sehr, ohne daß sich qualitativ die Zusammensetzung der Reaktionsgase änderte. So liegt auch möglicherweise den Reaktionen der n-Alkyl-Grignard-Ätherate mit Dichlormethan ein radikalischer Mechanismus zugrunde. Ohne kinetische Messungen sind weitere Schlüsse nur spekulativ. Interessanterweise sprechen die Reaktionsprodukte für das Fehlen von Phenyl-, Methyl- und Phenylacetylen-Radikalen, deren Stabilisierung entweder durch Wasserstoffabstraktion oder Dimerisierung erfolgen müßte; die besonders zur Disproportionierung neigenden n-Alkylradikale zeigen ihr Auftreten durch die Bildung von gleichen Mengen dem Alkylrest entsprechenden Paraffin und Olefin an. Wenn so aus Äthyl-magnesiumbromid und Dichlormethan zunächst der Alkylrest durch Disproportionierung stabilisiert würde⁹⁾, bliebe dem einwertigen Magnesiumrest die Absättigung durch Chlorentzug aus dem Dichlormethan. Daß die „Homologisierung“ dann durch Kondensation des Chlormethylradikals mit dem Äthylradikal erfolgt, erscheint weniger wahrscheinlich als die Ausbildung des Chlormethyl-magnesiumhalogenids als „ CH_2 -liefernder Verbindung“ und dessen Verknüpfung mit den vorhandenen Grignard-Verbindungen zu deren Methylenhomologen, die dann ebenfalls wieder entsprechend weiterreagieren könnten. Die interessante Frage nach dem Verhalten des postulierten Chlormethyl-magnesiumhalogenids, ob es in Carben zerfällt und durch „Insertion“ mit der Grignard-Verbindung reagiert, konnte durch Carben-Abfangversuche mit Olefinen nicht entschieden werden. Erwartungsgemäß reagieren die Grignard-Verbindungen bevorzugt, so daß keine Anlagerung an das Olefin stattfindet. Vielleicht bringt die nähere Untersuchung des Reaktionsverhaltens von sekundären und tertiären Grignard-Verbindungen Aufklärung. Vorläufig möge die Feststellung genügen, daß diese viel schneller von Dichlormethan zersetzt werden als die primären; ohne wesentliche CH_2 -Homologisierung entsteht aus Isopropyl-magnesiumbromid etwa doppelt soviel Propan wie Propen und aus +-Butyl-magnesiumchlorid nur sehr wenig Isobuten neben fast ausschließlich Isobutan.

7) Übersichten: M. KHARASCH und O. REINMUTH, „Grignard-Reactions of Non-metallic Substances“, S. 116, Prentice-Hall, New York 1952, und F. A. COTTON, Chem. Reviews **55**, 551 [1955].

8) W. B. SMITH, J. org. Chemistry **26**, 4206 [1961]; F. W. FREY JR., ebenda **26**, 5187 [1961].

9) Ähnliche Ergebnisse zeigt die Pyrolyse der Grignard-Verbindungen: E. WIBERG und R. BAUER, Z. Naturforsch. **5b**, 396 [1950]; Chem. Ber. **85**, 593 [1952]; Herr Dr. R. BAUER sei für den Hinweis vielmals bedankt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Institutes, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. F. BOHLMANN und Herrn Prof. R. B. WOODWARD danken wir für die Durchsicht des Manuskripts.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Vergleichende Kondensationsversuche zwischen Grignard-Ätheraten und Ketonen a) in Äther und b) in Dichlormethan (vgl. Tab. I).

1. Methyl-magnesiumbromid und Diäthylketon

a) in 150 ccm einer 1.47 *n*-äther. Lösung von Methyl-magnesiumbromid (0.22 Mol) gab man während etwa 20 Min. bei Eiskühlung unter gutem Rühren 20.7 g Diäthylketon (0.24 Mol) in 25 ccm Äther. Nach 1 Stde. Rückfluß wurde zur Zersetzung auf Eis-Schwefelsäure gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers; über eine Vigreux-Kolonne ging das Methyl-diäthyl-carbinol mit Sdp.₇₆₀ 120–123° (in Übereinstimmung mit der Lit.¹⁰⁾ über. Ausb. 20 g (89%).

b) Von der Methyl-magnesiumbromid-Lösung, wie unter a) angegeben, destillierten im Wasserstrahlpumpenvakuum beim Erwärmen auf dem Wasserbad etwa 125 ccm Äther in eine Kühlfalle. Der Rückstand löste sich in 125 ccm chloroformfreiem Dichlormethan mit geringer Lösungswärme. Alle weiteren Operationen wurden wie unter a) ausgeführt, nur verwendete man Dichlormethan anstelle von Äther. Ausb. 20.6 g (92%).

Kochte man die Grignard-Lösung in Dichlormethan vor Zugabe des Diäthylketons 20 Stdn. unter Rückfluß, so erhielt man eine Ausbeute von 84%.

2. Äthyl-magnesiumbromid und Diäthylketon

a) Wie unter 1. angegeben, wurden 145 ccm einer 1.57 *n* Grignard-Lösung (0.23 Mol) mit 20.4 g Diäthylketon (0.24 Mol) in 25 ccm Äther umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp.₇₆₀ 140–142° (in Übereinstimmung mit der Lit.¹¹⁾, Ausb. 25 g (91%) Triäthylcarbinol.

b) Aus der Ätherlösung, wie unter a), destillierte man etwa 115 ccm Äther und arbeitete, wie oben angegeben, in Dichlormethan weiter. Ausb. 24 g ~87% d. Th.

3. *n*-Propyl-magnesiumbromid und Aceton

a) Wie unter 1. angegeben, wurden 200 ccm einer 1.37 *n* Grignard-Lösung (0.274 Mol) mit 16.3 g Aceton (0.28 Mol) in 20 ccm Äther umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp.₇₆₀ 121–124° (in Übereinstimmung mit der Lit.¹²⁾, Ausb. 23.7 g (85%) Dimethyl-propyl-carbinol.

b) Aus der Ätherlösung, wie unter a), destillierte man etwa 170 ccm Äther ab und arbeitete, wie oben angegeben, in Dichlormethan weiter. Ausb. 22.9 g ~82% d. Th.

4. *n*-Butyl-magnesiumhalogenid und Aceton

1a) Wie unter 1. angegeben, wurden 100 ccm einer 1.74 *n* Lösung von *n*-Butyl-magnesiumbromid (0.174 Mol) mit 11.2 g Aceton (0.19 Mol) in 12 ccm Äther umgesetzt und aufgearbeitet. Bei 137–140° (Lit.¹³⁾ gingen 16.2 g (80%) Dimethyl-butyl-carbinol über.

*) Für Analysen danken wir Frl. D. GRAF, Herrn F. J. HAFTKA und Herrn R. HOUQUET. Als Gaschromatograph wurde der Apparat BECKMAN GC 2 verwendet, für die Mitarbeit damit sei Herrn E. FRANCHIMONT gedankt.

¹⁰⁾ H. VAN RISSEGHEN, Bull. Soc. chim. Belgique 30, 8 [1921].

¹¹⁾ F. C. WHITMORE und D. E. BADERTSCHER, J. Amer. chem. Soc. 55, 1559 [1933].

¹²⁾ A. DESCHAMPS, J. Amer. chem. Soc. 42, 2670 [1920]; F. H. NORTON und H. B. HASS, ebenda 58, 2147 [1936].

¹³⁾ R. BARRE und J. REPENTIGNY, Canad. J. Res. 27b, 716 [1949]; F. C. WHITMORE und H. P. OREM, J. Amer. chem. Soc. 60, 2573 [1938].

2a) Entsprechend lieferte das *n*-Butyl-magnesiumchlorid eine Ausbeute von 83 %.

3a) Mit *n*-Butyl-magnesiumjodid wurden 85 % erhalten.

1b) Aus der Ätherlösung 1a) destillierte man etwa 100 ccm Äther ab und arbeitete, wie oben angegeben, in Dichlormethan weiter. Ausb. 16.3 g \sim 81 % d. Th.

2b) Mit *n*-Butyl-magnesiumchlorid in Dichlormethan ergab sich eine Ausbeute von 78 % d. Th.

3b) Mit *n*-Butyl-magnesiumjodid in Dichlormethan wurden 76 % d. Th. erhalten.

5. Phenyl-magnesiumbromid und Aceton

a) Wie unter 1. angegeben, wurden 150 ccm einer 0.9 *n* Grignard-Lösung (0.135 Mol) mit 16.1 g Aceton (0.277 Mol) in 20 ccm Äther umgesetzt und aufgearbeitet. 17.5 g (95 %) *Dime-thyl-phenyl-carbinol* zeigten Sdp.₁₄ 98° (in Übereinstimmung mit Lit.¹⁴).

b) Aus der Ätherlösung, wie unter a), destillierte man etwa 128 ccm Äther und arbeitete, wie oben angegeben, in Dichlormethan weiter. Ausb. etwa 82 % d. Th. In einem Parallelexperiment wurde vor Zugabe des Acetons noch 20 Stdn. gekocht und eine Ausbeute von 91 % d. Th. erhalten.

6. Phenylacetylen-magnesiumbromid und Cyclohexanon

Aus 36.4 g Phenylacetylen (0.36 Mol) in 30 ccm Äther wurde mit 220 ccm einer 1.32 *n* äther. Lösung von Äthyl-magnesiumbromid (0.30 Mol) durch 4 stdg. Rückfluß die als Öl ausfallende Grignard-Verbindung dargestellt. Bei maximal 65° Badtemperatur wurde die Hauptmenge Äther (etwa 200 ccm) bei Normaldruck entfernt. Mit etwa 100 ccm Dichlormethan löste sich der Rückstand klar auf zu einem Gesamtvolumen von 175 ccm. Davon wurden 75 ccm (0.12 Mol) mit 10.0 g Cyclohexanon (0.102 Mol) in 15 ccm Dichlormethan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Entsprechend Lit.¹⁵ wurde nach dem Zersetzen mit Säure, Waschen mit Hydrogencarbonat und Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand durch Wasserdampfdestillation von flüchtigen Verunreinigungen befreit. Das nichtflüchtige Öl kristallisierte aus Petroläther (Sdp. 80–100°): 17.5 g (81 %) *1-Phenyläthynyl-cyclohexanol* mit Schmp. 58–59° (Lit.¹⁵).

Wenn man die Dichlormethanlösung vor Zugabe des Cyclohexanons noch 20 Stdn. kochte, erhielt man eine Ausbeute von 75 % d. Th.

Verschiedene Acetylen-Grignard-Kondensationen in Dichlormethan (vgl. Tab. 2)

1. *Acetylen-dimagnesiumbromid und Cyclopentanon*: Durch 15 stdg. Einleiten von gereinigtem Acetylen¹⁶ in 200 ccm einer 1.44 *n* Äthyl-magnesiumbromid-Lösung stellte man das ölig ausfallende Acetylen-dimagnesiumbromid dar, das vom überschüss. Äther durch Dekantieren getrennt wurde. Durch Zugabe von etwa 200 ccm Dichlormethan erhielt man 225 ccm klare Lösung; zu 100 ccm dieser Lösung (0.064 Mol) (die sich in einigen Fällen nach einiger Zeit in ein rührbares Gel umwandelte¹⁷) wurden 18.2 g Cyclopentanon in 20 ccm Dichlormethan gegeben. Nach Reaktion über Nacht wurde zersetzt und normal aufgearbeitet. 7.1 g (57 %) kristallisierten aus Petroläther (Sdp. 40–60°); Schmp. 108–110° (Lit.¹⁸).

2. *n-Pentynyl-(1)-magnesiumbromid-(1) und Cyclohexanon*: Um auch für die Acetylen-Grignard-Herstellung Äther zu vermeiden, wurde aus dem in Dichlormethan stabilen, oben beschriebenen Methylmagnesiumbromid-ätherat (0.141 Mol) und 9.20 g (0.135 Mol) *n*-Pentynyl-(1) in einer Gesamtlösung von 110 ccm durch 4 stdg. Rückfluß-Kochen die Acetylen-Grignard-

¹⁴) J. JOSITSCH, Bull. Soc. chim. France **28**, 922 [1902]; Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, II. E.-W., Band VI, S. 560.

¹⁵) P. S. PINKENEY, G. A. NESTY, D. A. PEARSON und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2666 [1937].

¹⁶) R. A. RAPHAEL, Acetylenic Compounds in Organic Syntheses, S. 193, Butterworths Scientific Publications, London 1955.

¹⁷) Auf die mögliche Bedeutung der Gelbildung für die Struktur der Grignard-Derivate wurden wir freundlicherweise von Herrn Dr. M. ANTEUNIS, Gent, hingewiesen.

¹⁸) P. S. PINKENEY und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2669 [1937].

Verbindung bereitet. Dabei bildete sich langsam ein Salzniederschlag, ohne daß sich dadurch die Grignard-Aktivität änderte, wie in einem Parallelversuch nachgewiesen wurde. Nach Zugabe von 13.2 g (0.135 Mol) Cyclohexanon in 10 ccm Dichlormethan (Kühlung!) bildete sich beim anschließenden 1½stdg. Rückfluß-Kochen von neuem eine klare Lösung. Danach wurde wie oben gearbeitet. Sdp._{0.006} 72°, Ausb. 15.3 g ~68% d. Th.

3. *n-Octinyl-(1)-magnesiumbromid-(1) und Cyclohexanon*: Genau entsprechend der vorausgehenden Beschreibung wurde aus Methylmagnesiumbromid (0.141 Mol) und 14.9 g (0.135 Mol) *n*-Octin in einem Gesamtvolumen von 130 ccm Dichlormethan die Acetylen-Grignard-Verbindung hergestellt und diese nach Vereinigung mit 13.4 g (0.135 Mol) Cyclohexanon noch 9 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach dem Aufarbeiten erhielt man, Sdp._{0.015} 97°, Ausb. 20.8 g ~74% d. Th.

4. *Kondensation des Dimagnesiumbromids aus 1-Äthynyl-cyclohexanol-(1) mit Cyclohexanon*: Aus 155 ccm (0.25 Mol) der Dichlormethan-Lösung des Methylmagnesiumbromids nach obiger Darstellung und 15.5 g (0.125 Mol) 1-Äthynyl-cyclohexanol-(1) in 15 ccm Dichlormethan wurde durch 2stdg. Rückfluß-Kochen eine klare Lösung der Acetylen-carbinol-Grignard-Verbindung erhalten. Nach der Vereinigung mit 12.4 g (0.125 Mol) Cyclohexanon und 1stdg. Rückfluß-Kochen wurde normal aufgearbeitet. Schmp. 110°¹⁹⁾, Ausb. 17.2 g ~62% d. Th.

Die Reaktion von Grignard-Ätheraten mit Dichlormethan zeigte sich an durch Gasentwicklung und Basizitätsverminderung, die titrimetrisch verfolgt wurde.

Die Umsetzung erfolgte unter Stickstoff bei Dichlormethan-Rückfluß; die Gase gelangten durch ein Phosphorpenoxydrohr in einen einfachen Wassergasometer und wurden durch die Volumenverdrängung gemessen. Die Ausgangslösungen waren etwa 1 molar und waren, wie oben angegeben, von Äther befreit und dann in Dichlormethan bereitet worden.

Für Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylmagnesiumhalogenid (bereitet aus Magnesium für Grignard-Reagenzien von Merck, Darmstadt) war die Gasentwicklung fast der theoretischen Menge entsprechend und nach etwa 1 Tag beendet; die Verwendung von Reinstmagnesium⁷⁾ änderte weder Gasmenge und -zusammensetzung noch die -entwicklungsgeschwindigkeit beim Äthylmagnesiumbromid. Dagegen beschleunigten etwa 0.5 Mol-% Kobaltbromid-Zugabe die Zersetzung von *n*-Propylmagnesiumbromid so, daß die Umsetzung schon nach etwa 1 Stde. beendet war. Nach etwa 1½ Stdn. war die Gasentwicklung beendet. Qualitativ war die Zusammensetzung gleich geblieben.

Als Chromatographiesäulen wurden für die Gasanalyse im Heliumstrom die folgenden benutzt:

1. 2 m Kupferrohr mit Innendurchmesser 4 mm, Füllung 30% Heptan auf Embacel (60 bis 100 mesh), Arbeitstemperatur -78°.

2. 3 m Rohr wie oben, Füllung mit 30% Dimethylsulfolan auf Träger, wie oben, Arbeitstemperatur 0°.

3. 2 m Rohr wie oben, Füllung mit 30% Dinonylphthalat auf Träger, wie oben, Arbeitstemperatur 70 und 130°.

¹⁹⁾ H. RUPE, W. MESSNER und E. KAMBLI, *Helv. chim. Acta* **11**, 453 [1928].