

630. W. Tschelinzeff: Ueber die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Grignard-Baeyer'sche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung dieser Reaction.

(Eingeg. am 16. October 1905; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. J. Houben.)

I. Theoretischer Theil.

Grignard's Methode liefert, wie aus den Arbeiten von Blaise<sup>1)</sup> und von Grignard selbst folgt, eigentlich nicht die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen, sondern deren Aethercomplexe, von welchen der Uebergang zu den individuellen magnesiumorganischen Verbindungen nach den Versuchen der erwähnten Forscher unmöglich ist. Auf Grund der Analyse bestimmte Blaise, dass diese Verbindungen auf jedes Molekül Magnesiumhalogenalkyl ein Molekül Aether enthalten. Ich meinerseits habe, eine Methode, die auf der katalytischen Einwirkung der tertiären Amine<sup>2)</sup> begründet ist, benutzend, die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen dargestellt und ihr Verhalten zum einfachen Aether untersucht: es erwies sich, dass beim Zusammenbringen der genannten Körper schon unter gewöhnlichen Bedingungen eine heftige, rasch verlaufende Reaction eintritt, in Folge deren die individuellen halogenirten magnesiumorganischen Verbindungen sich in Verbindungen umwandeln, welche sowohl ihren Bestandtheilen, wie auch allen ihren Eigenschaften nach mit den Grignard'schen Aethercomplexen vollkommen identisch sind. Indem man zu der nach dieser Methode in Benzol dargestellten, festen, halogenirten, magnesiumorganischen Verbindung allmählich Aether hinzufliessen lässt, kann man die Richtigkeit der Formel von Blaise auch auf synthetischem Wege beweisen, da das Magnesiumhalogenalkyl, mit Aether in Verbindung tretend, sich allmählich im Benzol auflöst, wobei die vollkommene Auflösung der ganzen Menge der magnesiumorganischen Verbindung geradezu die äquimolekulare Menge Aether erfordert.

Was die Structur dieser Aetherverbindungen anbetrifft, so hat Grignard<sup>3)</sup> vorgeschlagen, den Aether darin als Krystallisationsäther zu betrachten, ohne in weitere Discussion über die Art und Weise seiner Bindung mit dem Molekül des Magnesiumhalogenalkyls einzutreten, und hat dies durch die Formel  $R.MgX.R_2O$  ausgedrückt. Aber kurz darauf hat A. von Baeyer<sup>4)</sup>, nachdem er mit seinem Mitarbeiter V. Villiger eine grosse Reihe den Aetherverbindungen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 132, 839.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 4534 [1904].

<sup>3)</sup> Grignard, Dissertation S. 15.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 1201 [1902].

analoger Complexe von verschiedenen Salzen mit organischen Sauerstoffverbindungen — Complexe, welche sich Structurformeln unter Annahme der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs sehr gut anpassen, — dargestellt hat, seine Ansicht über diese Substanzen, als Verbindungen vom Oxoniumtypus, ausgesprochen und dafür die Formel  $\begin{matrix} \text{R} & & \text{MgR} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{X} \end{matrix}$  aufgestellt. Gleichzeitig mit dieser Formel kann eine andere, und zwar die folgende  $\begin{matrix} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{Mg} \cdot \text{X} \end{matrix}$  in Betracht gezogen werden. Obgleich sie die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs nicht aufhebt und von einigen Verfassern<sup>1)</sup> mit der Baeyer'schen Formel verwechselt wird, so ist sie doch vorläufig keineswegs experimentell begründet. Endlich können diese Verbindungen vom Standpunkte der Werner'schen<sup>2)</sup> Vorstellungen angesehen werden, wenn auch vorläufig ausschliesslich theoretisch; dieser Theorie zufolge kann die Structur der magnesiumorganischen Aetherverbindungen beispielsweise in folgendem Schema ihren Ausdruck finden:  $\left( \begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \dots \text{MgR} \right) \text{X}$ .

Von allen diesen Ansichten halten wir für die wohlbegündetste diejenige A. von Baeyer's: ohne die Grenzen der Structurtheorie zu überschreiten, giebt sie uns die bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie bestmögliche Erklärung für den inneren Bau der uns interessirenden Complexe, indem sie, wie dies eine Menge anderer analoger Fälle erfordert, die erwähnten Vorstellungen am natürlichsten erweitert.

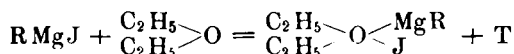
In Anbetracht jener Bedeutsamkeit, welche die magnesiumorganischen Aethercomplexe dank A. von Baeyer dadurch erlangt haben, dass er sie in die Reihe der Oxoniumbasen gestellt hat, unternahm ich ihre Untersuchung von thermochemischer Seite, in der Hoffnung, eine derartige Untersuchung könne uns der Kenntniss dieser in mehreren Hinsichten interessanten Verbindungen nicht wenig näher bringen. Ich habe versucht, die Wärme zu messen, die bei der Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in deren Aetherverbindungen abgegeben wird und die als »Bildungswärme der Grignard-Baeyer'schen Oxoniumbasen aus ihren Componenten« bezeichnet werden kann. Die Ergebnisse dieser Messungen sind von mir weiter im zweiten Theile dieser Arbeit angegeben. Da aber der von mir beschriebene Process demjenigen geradezu entgegengesetzt ist, welchen Blaise und Grignard (ich meine die Aetherausscheidung aus den Aetherverbindungen) zu realisiren erfolglos versucht haben, so werden die von mir gefundenen Zahlen, mit

<sup>1)</sup> E. Beckmann, diese Berichte 38, 905 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 322, 261.

dem entgegengesetzten Zeichen geschrieben, das Wärmeäquivalent auch dieses letzteren Processes ausdrücken, obgleich er, den Arbeiten der erwähnten Verfasser zufolge, auf directem Wege nicht verwirklicht werden kann. Ausserdem wurde das Interesse zur Arbeit noch dadurch erhöht, dass in der Literatur, soviel mir bekannt ist, keine einzige thermische Untersuchung über die Bildung von Oxoniumbasen aufzufinden ist, vielleicht mit Ausnahme der Bemerkung von Archibald und Mc Intosh<sup>1)</sup> über den positiven Wärmeeffect bei der Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an gewöhnlichen Aether und andere organische Sauerstoffverbindungen, die aber nur qualitative Beobachtungen betrifft.

Vom Standpunkte der Baeyer'schen Formel erscheint der Wärmeeffect des erwähnten Umwandelungsprocesses als summar, da er nach dieser Formel erstens aus der Zergliederungswärme von  $\text{RMgX}$  in  $\text{MgR}$  und  $\text{X}$ , zweitens aus der Anlagerungswärme dieser Gruppen an das Sauerstoffatom des Aethers auf Rechnung seiner überschüssigen Valenzen zusammengesetzt ist. Dementsprechend können die weiter unten aufgestellten Zahlen nicht als directer Ausdruck der inneren Arbeit der überschüssigen Valenzen des Sauerstoffs angesehen werden; nichtsdestoweniger müssen sie auf Grund dieser Formel im engsten Zusammenhange mit dem Uebergange des zweiwerthigen Sauerstoffs zum vierwerthigen stehen. Sie werden, kurz gesagt, für verschiedene Jodide, unter verschiedenen Umständen die Bedeutung der Grösse  $T$  in der thermischen Gleichung:



angeben. Da aber die Frage über die gegenseitige Beziehung der Atome in diesen Verbindungen noch nicht als definitiv gelöst erscheint, so werde ich mich vorläufig der endgültigen theoretischen Bearbeitung der gefundenen Zahlen enthalten.

## II. Experimenteller Theil.

Zubereitung der Substanz. Die für die Untersuchung nöthige Substanz wurde, in Folge ihrer Neigung zur raschen Zersetzung an der Luft, vor jedem Versuche einzeln dargestellt, und zwar direct in der calorimetrischen Kammer, in welcher der Versuch selbst ausgeführt werden sollte. Zur Darstellung der Substanz nahm ich: erstens  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{40}$  Grammatom Magnesium in Pulverform; zweitens ca.  $1\frac{1}{2}$  Mal mehr, als die Theorie fordert, Jodid; drittens 6—8 Mol.-Gew. Lösungsmittel, als welches in einer Versuchsreihe Benzol, in der anderen Benzin diente; und viertens eine Menge von 5 Tropfen Katalysator, dessen

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 85, 919.

Rolle Dimethylanilin spielte, also ungefähr 0.1 g oder  $\frac{1}{1900}$  Gramm-Mol. Dimethylanilin.

Die unmittelbar in der calorimetrischen Kammer genau abgewogenen Ausgangsmaterialien wurden weiterhin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in der Wasserstoff-Atmosphäre bis zum Beginn der Reaction erhitzt und dann wurde, je nach der Intensität und Geschwindigkeit der Reaction, die Kammer entweder schwach erwärmt oder mit kaltem Wasser abgekühlt. Um die Reaction sicher bis zum Ende zu führen, erwärmte man die Kammer aufs neue auf dem Wasserbade während eines für jeden einzelnen Fall besonders bestimmten Zeitraumes. Die Einzelheiten der Darstellung einer jeden, meiner Untersuchung unterliegenden, Substanz wurden vorher ausgearbeitet, wobei ich zur Beurtheilung der quantitativen Seite der Reaction die Einwirkung des absoluten Aethers auf das erhaltene Product benutzte: die feste magnesiumorganische Verbindung wird dabei fast augenblicklich aufgelöst, und es bleiben, falls die Reaction quantitativ verläuft, am Boden des Reactiongefäßes keine Magnesiumkörnchen übrig. Im Hinblick auf diese für das Erreichen vollkommener Resultate sehr wichtigen Umstände wurde die Substanz in jedem einzelnen Falle der sorgfältigsten Bearbeitung unterworfen.

Es ist überhaupt hervorzuheben, dass die Reaction in Benzol leichter stattfindet, als in Benzin oder Hexan; hierzu kommt, dass man bei dem Versuche selbst, d. h. beim Hinzufliessenlassen des Aethers, im Falle des Benzols eine homogene (ideale) Lösung erhält, im Falle des Benzins und Hexans aber zwei unmischbare Schichten. Was die Jodide anbelangt, so verläuft die Reaction mit Methyljodid so schwer, dass ich gezwungen war, auf die Arbeit mit diesem Jodid unter den angegebenen Bedingungen zu verzichten; mit Aethyljodid kann die Reaction, wenigstens in Benzol, quantitativ durchgeführt werden; mit normalem Propyljodid erfolgt die Reaction noch besser, und zwar sowohl in Benzol, wie in Benzin; im Falle des Isobutyljodids ist die Reactionsgeschwindigkeit fast dieselbe wie beim Aethyljodid; und endlich ruft auch Isoamyljodid eine beinahe ebenso rasche und glatte Reaction hervor wie Propyljodid.

Einrichtung der Versuche. Die Versuche wurden in der silbernen Kammer von Berthelot begonnen, welche jedoch nachher durch die für meine Versuche bequemere durchsichtige Glaskammer ersetzt wurde, da diese den Darstellungsprocess der Substanz zu verfolgen erlaubte. Die Kammer war cylinderförmig und besass ein ebenfalls gläsernes Schlangenrohr, das um die Kammer herumlief und in einer cylindrischen Erweiterung mit langer Ableitungsröhre endigte. Diese Kammer wurde vermittels eines Pfpfens mit zwei

Oeffnungen geschlossen; eine derselben diente mittelst eines Glasröhrchens und einer schliessenden Gummiröhre für die Aufnahme des Platinrührers zum Umrühren des Reactionsgemisches; durch die andere wurde ein Tropftrichter geführt, um den Aether in die Kammer hineinbringen zu können, wobei in den Aether, zwecks Beobachtung seiner Temperatur, ein Thermometer hineintauchte. Der Versuch selbst wurde in einem Wassercalorimeter ausgeführt; dieses bestand aus einem vergoldeten Messingcylinder von 700 ccm Inhalt, der auf einem isolirenden hölzernen Dreiecke innerhalb des Wasserschutzmantels von Berthelot aufgestellt wurde. Die Temperatur des Systems wurde mit Hilfe eines genauen Thermometers der Firma Baudin mit Eintheilung in  $\frac{1}{50}^{\circ}$ , was den Ablesungsfehler auf  $0.002^{\circ}$  beschränkte, gemessen; die Ablesung wurde durch ein Visirrohr, welches in der Entfernung von ca. 1 m vom Calorimeter aufgestellt war, ausgeführt.

Die Temperatur des Calorimeters wurde auf  $1^{\circ}$  oder  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  niedriger, als die Temperatur der umgebenden Luft, fixirt, was einen leichten Temperaturfall in der 5 Minuten dauernden Anfangsperiode bedingte. Das Wasser des Calorimeters wurde während 5–10 Minuten vor dem Versuch und weiterhin während des ganzen Versuches mittelst eines vergoldeten Messingrührers, der um die Kammer herum von einem kleinen Elektromotor auf und nieder bewegt wurde, umgerührt, wodurch eine gleichmässige und schnelle Wärmevertheilung erreicht war. Die ganze Aethermenge — es wurden annähernd 4 Mol. auf jedes Mol. magnesiumorganischer Verbindung angewandt — ward sofort nach Verlauf der Anfangsperiode auf einmal zugegossen, wonach der Inhalt der Kammer mittelst des Platinrührers sorgfältig umgerührt wurde. Die Hauptperiode, welche von diesem Augenblicke anfang, dauerte gewöhnlich 4–8 Minuten, während deren jede 30 Secunden Temperaturablesungen gemacht wurden. Die Schlussperiode, die in dem Momente des Temperaturfalles eintrat, dauerte gleich der Anfangsperiode ebenfalls 5 Minuten, wonach der Versuch als beendet galt.

Berechnung der Resultate. Ich benutzte für meine Versuche ausschliesslich primäre Jodide, wodurch die Berechnung der Resultate bedeutend erleichtert wurde, da die primären Jodide  $C_2H_5J$ ,  $C_3H_7J$ ,  $C_4H_9J$  und  $C_5H_{11}J$  im Gegensatz zu secundären<sup>1)</sup> und tertiären<sup>2)</sup> Halogenverbindungen auf Magnesium, besonders unter den Bedingungen meiner Darstellungsmethode, fast quantitativ im Sinne der Bildung gemischter magnesiumorganischer Verbindungen reagiren; dies

<sup>1)</sup> W. Tschelinzeff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 36, 549.

<sup>2)</sup> L. Bouveault, Compt. rend. 138, 1108.

kann bei den niederen Jodiden durch Bestimmung der Menge von Kohlenwasserstoffen, welche beim Zersetzen mit Wasser oder Alkohol entsteht, bewiesen werden.

Die Beimengungen des Magnesiums — Kieselsäure, Kohlenstoff, Eisen und Aluminium —, welche ca. 0.7 pCt. ausmachen, sind in Betracht gezogen worden, sodass die Zahlen auf die wirkliche Quantität Magnesium umgerechnet worden sind. Benzol, Benzin und Aether waren absolut rein: vor den Versuchen wurden sie über metallischem Natrium destillirt.

Der Einfluss des Katalysators erwies sich nach meiner Berechnung als so gering, dass er bei der Berechnung der Versuchsergebnisse gar nicht berücksichtigt wurde. Die Mischungswärme von Aether mit Benzol in der einen Versuchsreihe, und mit Benzin in der anderen, konnte wegen ihrer geringen Grösse<sup>1)</sup> ebenfalls keinen bedeutenden Einfluss auf die Zahlen ausüben, was ich für einen Fall auch bestimmt festgestellt habe.

Was ferner die Wassercapazität der in den Versuchen benutzten Substanzen anbelangt, so wurden dafür folgende Zahlen angenommen: für Magnesium 0.25; für Jodide von 0.15—0.25; für Benzol 0.42; für Benzin mit dem Sdp. ca. 80° 0.49; für Aether 0.52. Für die Wassercapazität der anderen Theile des calorimetrischen Systems sind folgende Zahlen angenommen worden: für das Glas der Kammer und des Thermometers 0.198; für das Messing des Calorimeters und seines Rührers 0.093; für das Platin des inneren Rührers 0.032; für das Quecksilber des Thermometers 0.032. Was die Wassercapazität der Aetherverbindung anbelangt, so wurde sie dem Gesetze von Naumann und Kopp zufolge als additive Grösse in Bezug auf die Wassercapacitäten von Magnesium, Jodid und Aether angenommen.

Die Correctur für Wärmestrahlung wurde nach der Formel von Pfundler-Ussoff ermittelt.

Indem ich alle diese Umstände berücksichtigte, habe ich aus den Versuchen dermaassen übereinstimmende Grössen erhalten, dass ich ihren Werth in den weiter folgenden Tabellen nicht nur in grossen Calorien, sondern — dem Vorschlage von W. Ostwald Folge leistend — auch in kleineren Einheiten — Kilojoule — ausgedrückt angebe.

Diese Tabellen sind derartig zusammengestellt, dass deren erstes Drittel angiebt, welche Menge Magnesium und Jodid und in Gegenwart von wieviel Benzol oder Benzin zur Darstellung irgend einer magnesiumorganischen Verbindung gedient hat, und wieviel Aether bei dem Versuch hinzugezogen wurde; im zweiten Drittel der Tabellen bedeuten: W den Wasserwerth des ganzen calorimetrischen Sy-

<sup>1)</sup> Vergl. W. Timofejeff, »Ueber die Bildungswärme nicht-wässriger Lösungen«, Ber. d. Kiew. Polytechn. Inst., 4. Buch [1904].

stems,  $t_n - t_0 (+t_r)$  die Temperaturerhöhung sammt Correctur für Wärmestrahlung und  $\tau$  die Wärme, welche mit dem Aether eingeführt wird; endlich zeigt das letzte Drittel der Tabellen: in erster senkrechter Reihe die aus dem Versuch gefundene Menge Wärme in in kleinen Cal.; in der zweiten und dritten den thermischen Effect, auf ein Grammmolekül der magnesiumorganischen Verbindung umgerechnet, in grossen Calorien und Kilojoulen.

Versuche in Benzol.

Tabelle I.

Vers.-No.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgJ			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r} (+)$	$\tau$	T		
	Mg	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
1	0.5501	6.08	25.23	7.18	742.84	0.3936	+1.90	290.5	12.67	53.00
2	0.6644	9.49	16.34	7.18	740.7	0.4716	-2.77	352.1	12.72	53.19
									12.70	53.09

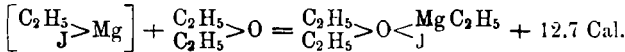


Tabelle II.

Vers.-No.	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> MgJ			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r} (+)$	$\tau$	T		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
3	0.7981	13.07	14.68	14.36	741.00	0.5601	-3.48	418.5	12.58	52.63
4	1.2010	13.22	16.21	14.36	742.47	0.8501	-0.55	631.7	12.62	52.79
									12.60	52.71

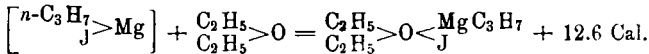


Tabelle III.

Vers.-No.	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> MgJ			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r} (+)$	$\tau$	T		
	Mg	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
5	0.6729	8.76	14.94	7.18	740.10	0.5187	+1.12	382.7	13.65	57.09
6	0.8719	9.58	12.64	7.18	740.41	0.6414	-1.11	476.0	13.10	54.80
									13.37	55.94

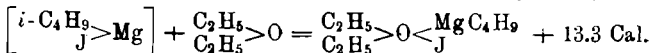
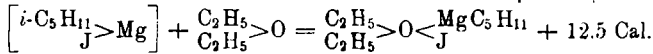


Tabelle IV.

Vers.-No.	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> MgJ			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{t_1}$ ( $\frac{t_0}{t_1}$ )	$\tau$	T		
	Mg	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
7	0.7470	9.80	13.64	7.18	739.93	0.5256	+1.56	387.3	12.44	52.04
8	0.6763	10.68	13.06	7.18	741.02	0.4803	+2.70	353.2	12.53	52.42
									12.48	52.53



## Versuche in Benzin.

Tabelle V.

Vers.-No.	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> MgJ			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{t_1}$ ( $\frac{t_0}{t_1}$ )	$\tau$	T		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	Benzin					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
9	0.6347	7.82	13.15	7.18	737.99	0.4388	+0.76	323.0	12.21	51.08
10	0.6642	7.05	13.04	7.18	739.62	0.4590	+2.87	336.6	12.19	51.00
									12.20	51.04

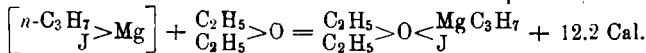
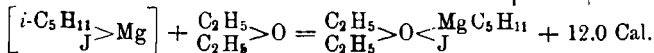


Tabelle VI.

Vers.-No.	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> MgJ			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{t_1}$ ( $\frac{t_0}{t_1}$ )	$\tau$	T		
	Mg	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> J	Benzin					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
11	0.8433	10.25	12.16	7.18	740.18	0.5739	+1.97	422.8	12.03	50.32
12	0.5915	8.67	11.71	7.18	739.83	0.3952	-3.48	295.86	12.00	50.20
									12.02	50.26



Der geringe Unterschied zwischen den Zahlen, welche aus Versuchen mit Benzol erhalten werden, und denjenigen im Falle des Benzins, findet nach meiner Ansicht seine Erklärung in zwei Umständen: erstens in der geringen Löslichkeit individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Benzol vor dem Versuche, zweitens in der Löslichkeit der entstehenden Aethercomplexe in Benzol während des Versuches selbst. Benzin aber erscheint bezüglich seines Einflusses auf den Wärmeeffect als vollständig indifferentes Mittel, was ich in einem Falle, und zwar beim Propyljodid, unmittelbar experimentell bewiesen habe. Nachdem ich die magnesiumorganische Verbindung



in Benzin dargestellt hatte, habe ich Letzteres abdestillirt und liess den Aether in der calorimetrischen Kammer auf die trockne Verbindung einwirken; dabei wurde fast dieselbe Zahl wie beim Versuche mit Benzin erhalten, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist.

Zur Darstellung des Propylmagnesiumjodids wurde in diesem Versuche genommen:

Mg 0.6726 g,  $C_3H_7J$  7.28 g, Benzin 12.8 g.

Darauf wurde sämmtliches Benzin durch Destillation entfernt und die trockne magnesiumorganische Verbindung in der Kammer mit 7.18 g Aether bearbeitet.

Wasserwerth des calorimetrischen Systems: 733.45.

Temperaturerhöhung mit Correctur für Wärmestrahlung: 0.4651<sup>0</sup>.

Wärmeüberschuss, mit dem Aether eingeführt: 0.71<sup>0</sup>.

Der aus diesen Zahlen berechnete thermische Effect: 341.8 kleine Cal.

Daraus der molekulare thermische Effect: 12.19 grosse Cal. oder 51.02 Kilojoule.

(Analoge Versuche in Benzin sind in Tabelle V, Vers. No. 9 u. 10, angegeben.)

Was endlich den Einfluss des Aetherüberschusses auf den thermischen Effect anbetrifft, so zeigt die Geringfügigkeit der Zahlen, die man bei diesen Versuchen unter theilweisem Hinzufügen des Aethers erhalten konnte, dass dieser Ueberschuss als einfaches Lösungsmittel auftritt und in diesem Falle z. B. dem Benzin gleichbedeutend ist.

In meinen ferneren Mittheilungen werde ich zeigen, dass auch bei indirecter Bestimmung der oben ermittelten Grössen, nämlich bei der thermischen Untersuchung der Zersetzung mit Wasser einerseits individueller magnesiumorganischer Verbindungen, andererseits ihrer Aethercomplexe, dieselben Zahlen gefunden werden.

### Schluss.

Die oben angegebenen Zahlen zeigen, dass die Anlagerung des gewöhnlichen Aethyläthers an Magnesium(halogen)jodalkyle von einer bedeutenden Energieausscheidung begleitet wird. Wenn dieser Umstand noch nicht genügend erklärt, warum die umgekehrte Reaction — das Entfernen des Aethers aus diesen Aethercomplexen — ohne die gleichzeitige Zerstörung der magnesiumorganischen Verbindung selbst durch die zu hohe Temperatur nicht möglich ist, so widerspricht er doch keineswegs dem Misserfolge der Versuche von Blaise und Grignard, welche die Umwandlung dieser Aethercomplexe in die ihnen zu Grunde liegenden individuellen, gemischten, metallorganischen Verbindungen zu realisiren versuchten.

Wenn ferner Grignard zu beweisen vermochte, dass die Reaction von Barbier<sup>1)</sup> eine zusammengesetzte ist, so zeigen meine Versuche

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128, 110.

mit Bestimmtheit, dass auch die Reaction von Grignard eigentlich aus zwei Reactionen besteht: 1. der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen und 2. der Umwandlung dieser Verbindungen in ihre Aethercomplexe.

Die erhaltenen Resultate beweisen, dass wir hier Verbindungen vor uns haben, welche erstens genau definirt sind, zweitens, wenn sie auch aus Bestandtheilen, die einzeln und für sich existenzfähig sind, bestehen, nichtsdestoweniger sich durch feste Bindungen, die von energetischer Seite den Bindungen typischer, chemischer Substanzen vollkommen gleich sind, auszeichnen. In dieser Hinsicht können diese Ergebnisse als Begründung jener structurellen Vorstellungen angesehen werden, welche durch die, wenn auch beiläufig hingeworfene, so doch äusserst fruchtbare und tiefe Bemerkung A. von Baeyer's über die Constitution der Grignard'schen Aethercomplexe hervorgerufen worden sind.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, hier meine tiefste Dankbarkeit Hrn. A. N. Schtschukareff für sein ungewöhnlich bereitwilliges Mitwirken bei meinen Arbeiten und thätige Mithilfe bei den thermochemischen Messungen auszusprechen. Diese Messungen sind im Laboratorium des Prof. W. F. Luginin ausgeführt worden, und ihre Genauigkeit habe ich den vollkommenen Apparaten dieses prachtvollen Laboratoriums in hohem Maasse zu verdanken.

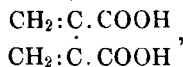
Moskau, Chem. Universitäts-Laboratorium. 21. April 1905.

**631. Hans Stobbe: Die Farbe der »Fulgensäuren« und »Fulgide«. (7. Abhandlung über Butadienverbindungen.)**

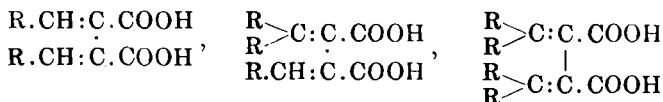
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Vor Jahresfrist habe ich in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> berichtet über eine Gruppe zweifach ungesättigter Säuren, die sich ableiten von einer bisher nicht bekannten Butadien- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,



durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle der Methylwasserstoffatome. Wir kennen di-, tri- und tetra-substituirte Säuren:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904].