

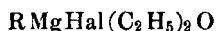
## 110. W. Tschelinzeff: Ueber eine neue Reihe von Aethercomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. Februar 1906.)

### I. Theoretischer Theil.

Die Zusammensetzung der nach Grignard's Methode erhaltlichen magnesiumorganischen Aetherverbindungen wird nach den Analysen von Blaise<sup>1)</sup> gewöhnlich durch die Formel



ausgedrückt. Dies ist die einzige bis jetzt bekannte Reihe von Aethercomplexen der halogenirten, magnesiumorganischen Verbindungen, deren Existenz in jener ätherischen Auflösung, welche wir bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen nach der Methode Grignard's vor uns haben, anerkannt wird. Dieser Typus von Aetherverbindungen hat bekanntlich auch schon seinen Ausdruck vom Standpunkte der Structurlehre — in der Constitutionsformel von Baeyer<sup>2)</sup>, sowie in Formeln, die von anderen Verfassern, wie Grignard<sup>3)</sup>, Beckmann<sup>4)</sup> u. s. w., angenommen werden, — gefunden.

Es ist aber leicht zu bemerken, dass derartige Vorstellungen etwas Hypothetisches enthalten. Wenden wir uns an die Arbeiten von Blaise und Grignard, so sehen wir, dass die von ihnen untersuchten Aetherverbindungen mit Hülfe des Vacuums und einer ziemlich hohen Temperatur individualisirt worden sind. Wollen wir also annehmen, dass wir es auch unter den gewöhnlichen Bedingungen, wie sie bei der Grignard'schen Methode stattfinden, mit derselben Reihe von Aethercomplexen zu thun haben, so machen wir damit eine einigermaassen willkürliche Annahme, da bei hoher Temperatur und im Vacuum andere Aethercomplexe, ganz verschieden von denen, die bei gewöhnlichen Umständen entstehen, sich bilden könnten, wofür wir zahlreiche Beispiele auf dem Gebiete der den Aethercomplexen analogen Substanzen, und zwar auf dem Gebiete der Hydrate finden.

Die von mir beschriebene Synthese dieser von Blaise individualisirten Aethercomplexe aus den individuellen magnesiumorganischen Verbindungen und Aether<sup>5)</sup> erscheint zwar als Stütze der analytischen Ergebnisse von Blaise und beweist auf synthetischem Wege die Existenz derartiger Aethercomplexe, giebt jedoch ebenfalls keine Ant-

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1201 [1902].

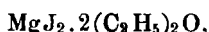
<sup>3)</sup> Compt. rend. 136, 1260; Bull. soc. chim. [3] 29, 944.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 905 [1905].

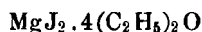
<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 3664 [1905].

wort auf die Frage, ob ausser diesen Aethercomplexen noch Complexe anderer Art möglich sind. Somit geben uns alle Thatsachen, die bis jetzt über die ätherhaltigen, magnesiumorganischen Verbindungen bekannt waren, keine genaue Hindeutung hinsichtlich dessen, was für Aethercomplexe wir gewöhnlich bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen nach der Grignard'schen Methode vor uns haben.

Den Anstoss zu dieser Ueberlegung gab mir die Untersuchung der Aethercomplexe von anorganischen Magnesiumverbindungen, und zwar von  $MgJ_2$ . So lange auf diesem Gebiete nur eine Aetherverbindung bekannt war, nämlich die von N. Zelinsky<sup>1)</sup> individualisirte und analysirte Verbindung von der Formel

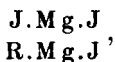


die dann von B. Menshutkin<sup>2)</sup> einer näheren Untersuchung unterzogen wurde und schliesslich nach etwa zwei Jahren von Ahrens und Stapler<sup>3)</sup> auf's neue erhalten, jedoch nicht analysirt und deshalb durch die nur voraussichtliche Formel  $MgJ_2 \cdot 1(C_2H_5)_2O$ , für die noch Beweise beizubringen sind, ausgedrückt wurde —, so lange konnten auch keine Zweifel hinsichtlich der Zusammensetzung der Aether enthaltenden, halogenirten, magnesiumorganischen Verbindungen gehegt werden. Jüngst aber ist es mir gelungen, festzustellen, dass Magnesiumjodid unter gewöhnlichen Umständen und bei einem Ueberschuss an Aether einen an Aether zwei Mal reicheren Complex, und zwar einen Complex von der Zusammensetzung:



liefert.

Die ausführliche Beschreibung dieses und diesem ähnlicher Complexe werde ich künftig gesondert mittheilen; hier aber erwähne ich es nur als einen Ausgangspunkt, der mir als Anregung zur vorliegenden Arbeit gedient hat. Stellen wir diese Substanzen den magnesiumorganischen Verbindungen gegenüber, indem wir uns beide in je zwei Hälften getheilt denken, wie das durch folgende Schemata gezeigt werden kann:



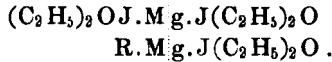
so ist es billig, die Existenz einer vollkommenen Analogie zwischen diesen Verbindungen in je einer ihrer Hälften vorauszusetzen. Diese Analogie fand eine Rechtfertigung auch durch die bis jetzt bekannten

1) Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 35, 399.

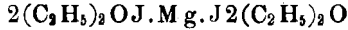
2) Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 35, 610.

3) Diese Berichte 38, 3259 [1905].

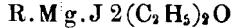
Aethercomplexe der beiderartigen Verbindungen, wie aus den Formeln zu ersehen ist:



Die Auffindung jedoch eines neuen Aethercomplexes für Magnesiumjodid vom Schema:



ruft die Frage hervor, ob nicht auch für magnesiumorganische Verbindungen analoge Aethercomplexe, d. i. Complexe vom Schema:



existiren.

Vom theoretischen Standpunkte war die Aufklärung dieser Frage in derjenigen Beziehung wichtig, dass die vollkommene Analogie zwischen den Aetherverbindungen von  $\text{JMgJ}$  und  $\text{RMgJ}$ , meiner Ansicht nach, eine gewisse Stütze für die Auswahl zwischen der Formel von Baeyer und Villiger und der von Grignard angenommenen und in Beckmann's Arbeit erwähnten Formel geben würde, nämlich zwischen:



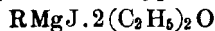
da die Existenz einer solchen Analogie ziemlich deutlich anzeigen würde, welcher Hälfte ihres Moleküls die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen ihre Fähigkeit, Aether zu addiren, zu verdanken haben. Der Unterschied aber zwischen den angegebenen Constitutionsformeln besteht eben in der verschiedenen Auflösung dieser Frage, wie die folgenden Schemata anzeigen:



Die Ergebnisse dieser Untersuchung beanspruchen keine endgültige Lösung der Frage über die Constitution der von Blaise individualisirten magnesiumorganischen Aetherverbindungen, jedoch können sie als ein für die Lösung dieser Frage ziemlich wichtiges Material angesprochen werden.

## II. Experimenteller Theil.

Von den oben angeführten theoretischen Betrachtungen ausgehend, habe ich zwecks Lösung der Frage, ob die magnesiumorganischen Verbindungen Aethercomplexe vom Typus



liefern, zweierlei Untersuchungen unternommen: präparativ-analytische und thermochemische.

In Anbetracht der äusserst leichten Zersetzlichkeit der magnesiumorganischen Verbindungen unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs

und der Feuchtigkeit und der dadurch bedingten Schwierigkeit ihrer Analyse auf gewöhnliche Weise, habe ich dieselben mit besonderen Vorsichtsmaassregeln in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt und benutzte zu ihrer Analyse eine Methode, die kein Herausnehmen der Substanz aus dem Gefässe, in welchem dieselbe dargestellt worden ist, erfordert, was bei den gewöhnlichen Methoden der Analyse nothwendig erscheint. Es gelang mir, dieses auf folgende Weise zu verwirklichen: In einem kleinen, cylinderförmigen, dünnwandigen Gefässe mit einer seitlich angebrachten, nach oben laufenden Ableitungsröhre, die zum Durchleiten des Wasserstoffs bestimmt und am oberen Theile des Gefässes angeschmolzen war, wurde Magnesium und das Jodid abgewogen; sodann wurde das Gefäss, nach Hinzugeben eines Ueberschusses an Aether, mit einem Rückflusskühler, der in ein Chlorcalciumrohr endigte, in Verbindung gebracht und durch die Ableitungsröhre des Gefässes ein Wasserstoffstrom aus einem Kipp'schen Apparate mit Waschflaschen und Trocknungseinrichtungen durchgeleitet; fast sofort begann die gewöhnliche Grignard'sche Reaction, die in ihrem Tempo durch Eintauchens des Gefässes in ein kaltes Wasserbad regulirt wurde, zum Schluss aber bis zum vollkommenen Verschwinden der Magnesiumkörnchen erwärmt wurde. Als Resultat entstand eine ätherische Auflösung des magnesiumorganischen Aethercomplexes, wie wir solche gewöhnlich bei der Darstellung magnesiumorganischer Verbindungen vor uns haben. Nach der Abkühlung der Substanz wurde der Rückflusskühler durch einen Abflusskühler ersetzt und bei fortdauerndem Wasserstoffstrome der Aetherüberschuss aus dem Gefässe verjagt. Der Aether fängt an, bei ca.  $40^{\circ}$  überzugehen, und fast aller Ueberschuss an Aether destillirt bis  $55^{\circ}$  über; von  $55-60^{\circ}$  gehen nur noch wenig Tropfen über; oberhalb  $60^{\circ}$  aber und bis  $80^{\circ}$  — also im Zwischenraume von  $20^{\circ}$  — werden fast keine neuen Erscheinungen beobachtet. (Zur Vermeidung einer Verflüchtigung des Ueberschusses an Jodid wählte ich solche mit hohen Siedepunkten, nämlich  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$  und  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$ .) Sodann wurde die Substanz abgekühlt, nach der Abkühlung der Apparat auseinander genommen und das Gefäss sammt Substanz, vermittelst Gummistopfen verschlossen, gewogen. Da ich die Gewichte des Gefässes, des angewandten Magnesiums und Jodids wusste, so bestimmte ich auf solche Weise die Quantität Aether den die magnesiumorganische Verbindung addirt hatte, und diese Quantität erwies sich als zwei Moleküle Aether auf jedes Molekül magnesiumorganische Verbindung, wie das aus folgenden zwei Analysen zu sehen ist:

I. Aethercomplex  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ .

Es wurden genommen: 0.6190 g Mg und 7.2770 g  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  (Ueberschuss). Die Bildung des  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$  erfordert 4.3846 g Jodid.

Menge des addirten Aethers: gefunden 4.0228 g, d. i. 44.17 pCt.

Die Theorie erfordert für  $C_3H_7MgJ \cdot 1(C_2H_5)_2O$  Aether 27.61 pCt.

» » » »  $C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$  » 43.26 »

## II. Aethercomplex *iso*- $C_5H_{11}MgJ$ .

Genommen wurden: 0.6293 g Mg und 7.7500 g  $C_5H_{11}J$  (Ueberschuss).

Die Bildung des  $C_5H_{11}MgJ$  erfordert 5.1917 g Jodid.

Die Menge des addirten Aethers: gefunden 4.0665 g, d. i. 41.12 pCt.

Die Theorie erfordert für  $C_5H_{11}MgJ \cdot 1(C_2H_5)_2O$  Aether 25.00 pCt.

» » » »  $C_5H_{11}MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$  » 40.00 »

In Anbetracht des Charakters der untersuchten Substanzen und ihrer Darstellungsweisen muss man anerkennen, dass die gefundenen Zahlen mit den von der Theorie verlangten ziemlich gut übereinstimmen.

Die thermochemische Untersuchung, zwecks Lösung derselben Frage unternommen, hat die Existenz dieser neuen Reihe magnesiumorganischer Aethercomplexe noch schäfer hervorgehoben. Theoretische Ueberlegungen machten die Annahme wahrscheinlich, dass, wenn die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen thatsächlich zwei Moleküle Aether addiren, beide Moleküle, sowohl das erste wie das zweite, bei der Addirung einen mehr oder minder bedeutenden thermischen Effect hervorbringen müssten, während das dritte, vierte, fünfte u. s. w., als Moleküle, die im Gegensatz zu den ersten zwei Molekülen nur als Lösungsmittel auftreten, nur einen ganz geringen Effect, von dem überhaupt jede Mischung von auf einander nicht reagirenden organischen Körpern begleitet wird, geben sollten. In praktischer Hinsicht war es also meine Aufgabe, die thermischen Effecte zu messen, die das stufenweise Hinzufügen des ersten, zweiten, dritten, vierten u. s. w. Moleküls Aether begleiten würden. Die geringen Mengen Aether, die ich dabei anzuwenden hatte, wurden fast genau unmittelbar in jenem Scheidetrichter abgewogen, aus welchem der Aether während des Versuchs herausgelassen wurde, wobei die Trichterwand nach dem Ausfliessen des Aethers mit einer kleinen Menge absoluten Benzols abgespült wurde. Als Resultat erwies sich, dass beim Hineinbringen des ersten Moleküls Aether und bei der gleichzeitigen Umwandlung der ganzen Menge fester, magnesiumorganischer Verbindungen in die von Blaise individualisirten, in Benzol löslichen Aethercomplexe nur etwa die Hälfte derjenigen Wärme entwickelt wird, welche sich überhaupt beim einmaligen Eingiessen einer grossen Menge Aether ausscheidet; das Hinzufügen des zweiten Aethermoleküls verursacht eine nur etwas geringere Wärmeausscheidung, als beim Addiren des ersten beobachtet wird, wobei die Hauptperiode sich sehr scharf abschliesst und das Sinken der Temperatur danach ebenso ausgeprägt von statten geht, als auch in der Schlussperiode beim Versuch des Addirens des ersten Moleküls Aethers; im Gegensatz dazu liefert das dritte Molekül sogar sammt dem vierten einen so geringen thermischen Effect, dass

es kaum gelingt, ihn zu messen. Auf diese Weise hat die thermische Untersuchung das, was die oben angebrachten theoretischen Betrachtungen verlangt haben, vollkommen bestätigt, wie man das aus folgenden Tabellen ersehen kann. In diesen Tabellen bedeutet  $W$  den Wasserwerth des ganzen calorimetrischen Systems,  $t_n$ ,  $t_o$  ( $+ t_r$ ) die Temperatursteigerung sammt Correctur für Wärmestrahlung, nach der Formel von Pfaundner-Ussoff berechnet,  $\tau$  die Wärme, die mit dem Aether eingeführt wird, und endlich  $T$  den aus dem Versuch gefundenen thermischen Effect in kleinen Calorien und, auf ein Gramm-molekül umgerechnet, in grossen Calorien und Kilojoulen.

Versuche mit  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ .

Vers.-No.	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$			$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$W$	$\frac{t_n - t_o}{t_r}$	$\tau$	$T$		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$\text{C}_6\text{H}_6$					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} + 1(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .										
1	0.6008	6.58	18.68	1.91	742.72	0.2266	+2.16	166.14	6.63	27.76
$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 1(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .										
2	0.6008	6.58	19.5	1.90	743.72	0.1932	+2.0	141.68	5.66	23.67
$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .										
3	0.6008	6.58	20.3	3.70	744.72	0.0156	-1.0	12.61	0.50	2.11

Versuche mit  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$ .

Vers.-No.	$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$			$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$W$	$\frac{t_n - t_o}{t_r}$	$\tau$	$T$		
	Mg	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	$\text{C}_6\text{H}_6$					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} + 1(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .										
1	0.5341	8.31	16.56	1.70	742.84	0.1956	+0.09	145.21	6.52	27.29
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 1(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .										
2	0.5341	8.31	18.32	1.72	743.70	0.1629	+0.07	121.07	5.45	22.78
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .										
3	0.5341	8.31	20.02	3.42	744.32	0.0250	+3.5	15.11	0.67	2.84

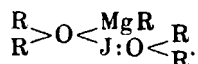
## Schluss.

Diese Untersuchungen, sowohl die analytischen, wie besonders die thermischen, beweisen meiner Meinung nach vollständig, dass wir bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen nach der Grignard'schen Methode gewöhnlich Aethercomplexe nicht mit einem, wie das bis jetzt angenommen wurde, sondern mit zwei Molekülen Aether vor uns haben.

Somit hat die zu erwartende Analogie zwischen  $\text{JMgJ}$  und  $\text{RMgJ}$  volle Bestätigung gefunden, was mir einiges Recht giebt zu glauben,

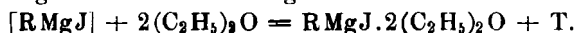
dass in den individualisirten Aethercomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen beide Molekeln Aether jener Hälfte ihres Moleküls anhaften, wo sich das Halogen befindet<sup>1)</sup>.

In dem ich zur Frage über die nähere Vorstellung des inneren Baues der Moleküle dieser Complexe übergehe und eine ähnliche logische Erweiterung unserer Vorstellungen bezüglich des Jods in diesen Verbindungen, wie eine solche Baeyer hinsichtlich des Sauerstoffs gethan hat, annehme, scheint mir die Structur dieser Verbindungen ziemlich befriedigend durch folgende Formel ausgedrückt werden zu können:



Eine solche Anlagerungsart des zweiten Aethermoleküls ist um so wahrscheinlicher, da wir heutzutage nicht wenig Verbindungen kennen, deren Verständniss nicht anders als unter Annahme einer mehrwerthigen Valenz bei Halogenen möglich ist.

P. S. Die erhaltenen Ergebnisse verpflichten mich, einige Berichtigungen zu meiner vorigen Arbeit zu machen<sup>2)</sup>. Die Bemerkung, dass der Aether-Ueberschuss keinen Einfluss auf den von mir untersuchten thermischen Effect ausübt, — eine Bemerkung, der Versuche mit Aether, welcher theilweise in nur annähernd bekannten Menge, nicht abgewogen, aus dem Scheidetrichter ausgelassen wurde, zu Grunde liegen, — muss so verstanden werden, dass diese Behauptung sich auf einen Ueberschuss an Aether ausserhalb der zwei ersten Moleküle auf je ein Molekül magnesiumorganischer Verbindung bezieht. Was die von mir in derselben Arbeit angeführten Zahlen, die den thermischen Effect der Umwandlung verschiedener individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Aethercomplexe ausdrücken, anbehtrifft, so gelten dieselben folglich für die Gleichung mit zwei Molekülen Aether:



Moskau, 10. Januar 1906.

<sup>1)</sup> Die Erscheinungen, welche erstens Grignard bei der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Aethylenoxyd (Compt. rend. 136, 1260; Bull. soc. chim. [3] 29, 944), zweitens Freund bei der Einwirkung auf Thebain (diese Berichte 38, 3234 [1905]) beobachtet haben, können nach meiner Ansicht befriedigend ohne jede Abänderung der Baeyer'schen Formel erklärt werden; dieser Frage beabsichtige ich aber künftig eine besondere Abhandlung zu widmen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 3664 [1905].