

stündigem Stehenlassen nur 0.33 g, allerdings in reinster Form, scharf bei  $222\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzend, abgeschieden.

0.0925 g Sbst.: 0.2006 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.1087 g Sbst.: 19.8 ccm N (14°, 747 mm).

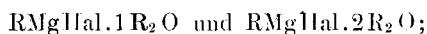
C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>10</sub>. Ber. C 59.28, H 5.39, N 20.96.

Gef. » 59.15, » 5.37, » 21.35.

### 117. W. Tschelinzeff: Über die gegenseitigen Umwandlungen der Magnesium-Ammonium- und Magnesium-Oxonium-Komplexverbindungen.

(Eingegangen am 21. Februar 1908.)

Die uns bis jetzt bekannten Ätherkomplexe der magnesiumorganischen Verbindungen können durch die folgenden beiden Schemata ausgedrückt werden:



Aminkomplexe aber können, wie ich dies in meiner vorigen Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt habe, bei den einfacheren Aminen vom Typus R<sub>3</sub>N nur in Form von Verbindungen, die dem ersteren Schema analog sind, das ist mit einem Molekül des tertiärenamins erhalten werden; solche Komplexe erwiesen sich aber fähig, noch Äther zu addieren und gemischte »Amin-Ätherkomplexe« zu bilden, so daß an die erwähnten Komplexe noch zwei Reihen anzuschließen sind:



Wenn man bei der Darstellung dieser Komplexe von individuellen magnesiumorganischen Verbindungen ausgeht, so ist der Prozeß, nach dem sie dabei entstehen, eine »direkte Anlagerung«, die für Komplexe der ersten drei Arten in meinen früheren Mitteilungen von thermochemischer Seite studiert worden ist; wenn wir aber die einen Komplexe aus den anderen darstellen, so wird dabei »Substitution« und »Verdrängung« (Umsatz) stattfinden. Bei dem Studium der Erscheinungen dieser Art habe ich gefunden, daß man auf diesem Wege sowohl von Ammoniumkomplexen zu Oxoniumkomplexen, wie auch umgekehrt von Oxonium- zu Ammoniumkomplexen übergehen kann, und außerdem aus Ammoniumverbindungen andere Ammoniumverbindungen, und aus Oxonium- andere Oxoniumverbindungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1487 [1907]; Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, Heft 8, 1250.

erhalten kann. Diese Verdrängungsprozesse auf dem Gebiet der Komplexverbindungen scheinen den gewöhnlichen, aus dem Gebiet der Atomverbindungen bekannten Substitutionsreaktionen vollkommen analog zu sein.

Bei diesen Umwandlungen sind wir berechtigt, das mehr oder minder deutliche Auftreten des Verteilungsprinzips zu erwarten. Letzteres muß im allgemeinen bei diesen Prozessen ohne Zweifel stattfinden, praktisch aber verläuft die Komplexbildung, wie aus den thermischen Effekten zu folgern ist, immer ziemlich vollständig in der Richtung desjenigen Komplexes, dessen Bildungswärme aus den nächsten Komponenten die größte ist; Gleichgewicht tritt folglich bei vorherrschendem Überschuß des einen Ingredients des Systems ein.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: In einer gläsernen, calorimetrischen Kammer mit Rückflußkühler wurde im Wasserstoffstrom die individuelle magnesiumorganische Verbindung dargestellt und zu dieser ferner eine genau abgewogene Menge Äther oder Amin behufs Darstellung des gewünschten Komplexes zugegeben; danach wurde die Kammer in das Calorimeter gebracht, und hier wurde die vorbereitete Komplexverbindung in die neue Komplexverbindung verwandelt durch Zugießen genau abgewogener Mengen Äther oder Amin aus einem Tropftrichter, welcher zuletzt sorgfältig mit absolutem Benzol gewaschen wurde, unter starkem Rühren mit einem Platinrührer; der dabei resultierende thermische Effekt wurde mittels eines empfindlichen Thermometers genau so wie in meinen früheren Untersuchungen gemessen, aus diesem aber und den bereits bekannten Additionswärmen der Äther und Amine konnte man über den Verlauf des vorliegenden Prozesses Schlüsse ziehen.

Für diejenigen Komplexe, welche bei den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen in Betracht kommen, sind in meinen früheren Arbeiten folgende Bildungswärmen aus den nächsten Komponenten gefunden worden:

$C_3H_7MgJ + 1(C_2H_5)_2O$	6.23 Cal.	$C_3H_7MgJ + (C_2H_5)_3N$	. . . . . 11.70 Cal.
» + 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	12.60 »	» + (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	. . . . . 10.32 »
» + 1(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O	5.91 »	» + (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> N	. . . . . 9.00 »
» + 2(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O	10.31 »	» + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	. . . . . 3.81 »
		» + CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	. . . . . 0.98 »

Mit diesen neun Komplexen habe ich alle vier oben erwähnten Umwandlungstypen verwirklicht. Die Tabellen, welche die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorstellen, sind auf dieselbe Art wie die in meinen vorigen Arbeiten befindlichen zusammengestellt, wobei sie der systematischen Ordnung halber nach den Umwandlungstypen verteilt sind.

## I. Umwandlung der Ätherkomplexe in andere.

Die Frage über die Art und Weise, wie die Äthermoleküle an die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen gebunden sind, umgehend, können wir von der Tatsache, daß sich deren zwei anlagern, ausgehen und in den Molekülen der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen zwei Stellen unterscheiden. Diese Stellen können entweder gleich oder verschieden sein. Sind sie gleich, so müssen wir trotz verschiedener Ordnung in der Vertretung dieser Stellen durch zwei verschiedene Moleküle in beiden Fällen durch direkte Anlagerung eine und dieselbe Komplexverbindung erhalten. Sind diese Stellen dagegen verschieden, so müssen wir erwarten, daß bei verschiedener Ordnung in deren Substitution durch zwei verschiedene Gruppen entweder Isomere entstehen werden oder in einem dieser Fälle zuerst Verdrängen der ersten Gruppe durch die zweite und dann eine neue Anlagerung der verdrängten, aber nun an die andere Stelle stattfinden wird. Der Umstand, daß die einfachsten tertiären Amine nur die eine dieser Stellen vertreten, bedeutet nach meiner Meinung die Verschiedenheit dieser Stellen; wir können sie deshalb als Stellen A und B bezeichnen. Von diesem Standpunkt aus müssen wir also bei der Umwandlung der einen Ätherkomplexe in andere Erscheinungen von der zweiten Art erwarten.

Allein es war unmöglich, an den Monoäthern in Anbetracht der geringen Unterschiede in ihren Bildungswärmen mit genügender Gewißheit den Verlauf dieses Prozesses zu verfolgen; das wird weiter an den Umwandlungen anderer Typen gezeigt werden. Hier ist nur konstatiert worden und zwar nur unter Anwendung der Biätherate, daß in diesen Komplexen die Verdrängung des einen Äthers durch den anderen sogar bei geringem Unterschiede in den Bildungswärmen der Komplexe ziemlich vollständig in einer Richtung verläuft, so daß das eine Ätherat, z. B.  $\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ , fast ganz in das andere, z. B.  $\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , übergeht. Die zur Ermittlung des thermischen Effektes bei der Verdrängung des *iso*-Amyläthers durch Äthyläther aufgestellten Versuche sind in folgender Tabelle dargelegt:

Tabelle I.  
 $\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O} \longrightarrow \text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Vers.-Nr.	RMgJ · 2(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{s} - \frac{t_0}{t_1}$	$\tau$	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J
1	0.6192	6.7	17.1	12.1	5.8	746.0	0.0696	+1.5	53.5	2.07	8.65
2	0.6020	6.0	16.3	11.8	5.4	743.2	0.0681	-2.0	52.7	2.10	8.78
										2.09	8.72

Aus den im allgemeinen Teile angegebenen Zahlen ist zu ersehen, daß der eigentliche Abspaltungsprozeß des Isoamyläthers von dem gegebenen Komplexe allein 10.31 Cal. verbrauchen mußte, die alleinige Anlagerung des Äthyläthers aber 12.60 Cal. liefern mußte; folglich mußte die vollständige Verdrängung 2.29 Cal. geben. Experimentell wurden 2.09 Cal. gefunden.

## II. Umwandlung der Aminkomplexe in andere.

Wegen der im Vergleich mit den Ätheraten einfacheren Zusammensetzung der Amine verläuft der Verdrängungsprozeß eines Amins durch ein anderes viel einfacher, als der Umwandlungsprozeß der Ätherate in andere. Es taucht hier aber die Frage auf, welche von den beiden von uns angedeuteten Stellen — A oder B — im Molekül der magnesiumorganischen Verbindung von dem Amin vertreten wird und unter welchen Umständen das Amin eliminiert wird?

Diese Frage werden wir etwas später diskutieren.

Zwecks Untersuchung dieses Typus von Umwandlungen der magnesiumorganischen Komplexe habe ich Versuche über die Verdrängung: 1. des Dimethylanilins durch Tripropylamin und 2. des Dimethyl-*o*-toluidins durch Triisoamylamin angestellt, deren Resultate in folgenden Tabellen dargestellt sind:

Tabelle II.  
 $\text{RMgJ} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{RMgJ} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ .

Vers.-Nr.	RMgJ · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	W	$t_{\text{u}} - t_0$ (+ t <sub>r</sub> )	τ	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J
3	0.6167	5.4	13.7	3.17	3.74	743.6	0.2228	0	165.7	6.46	27.01
4	0.6102	5.1	13.2	3.08	3.65	742.0	0.2192	+0.2	162.7	6.40	26.76
										6.43	26.88

Aus den im allgemeinen Teile angegebenen Zahlen ist zu sehen, daß die Verdrängung des Dimethylanilins 3.81 Cal. verbrauchen, die Anlagerung von Tripropylamin aber 10.32 Cal. liefern mußte; folglich mußte die vollständige Verdrängung 6.51 Cal. liefern. Experimentell wurden 6.43 Cal. gefunden.

Tabelle III.  
 $\text{RMgJ} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{RMgJ} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ .

Vers.-Nr.	RMgJ · (CH <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	W	$t_{\text{u}} - t_0$ (+ t <sub>r</sub> )	τ	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Amin					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J
5	0.6150	5.2	12.4	3.47	5.83	742.8	0.2773	0	206.0	8.06	33.71
6	0.6022	5.0	13.0	3.40	5.70	743.0	0.2698	+0.7	199.8	7.96	33.29
										8.01	33.50

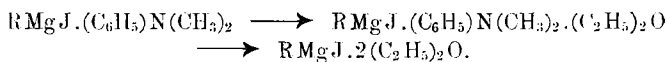
Aus den im allgemeinen Teile angegebenen Zahlen ist zu sehen, daß die Verdrängung des Dimethyl-*o*-toluidins 0.98 Cal. verbrauchen, die Anlagerung des Triisoamylamins aber 9.00 Cal. liefern mußte; folglich mußte die vollständige Verdrängung 8.02 Cal. geben. Experimentell wurden 8.01 Cal. gefunden.

### III. Umwandlung der Aminkomplexe in Amin-äther- und in reine Ätherkomplexe.

Bei der Einwirkung der einfachen Äther auf Amine können wir theoretisch drei Fälle erwarten: 1. als erstes Stadium die Verdrängung des Amins durch das erste Molekül Äther und nachfolgende Anlagerung des zweiten Moleküls Äther; 2. zuerst Anlagerung des ersten Moleküls Äther und nachfolgende Verdrängung des Amins durch ein zweites Äthermolekül; 3. eine ausschließliche Anlagerung ohne merkliche Verdrängung des Amins trotz des überschüssigen Äthers. Die von mir unternommenen Versuche haben, ungeachtet des großen Unterschiedes der als Ausgangsmaterial dienenden Amine, gezeigt, daß der Mechanismus der Umwandlungen von diesem Typus bald mit dem zweiten, bald mit dem dritten Schema übereinstimmt; in keinem der von mir studierten Fälle verläuft der Prozeß nach dem ersten Schema.

In der ersten Reihe der betreffenden Versuche wurde die stufenweise Einwirkung des ersten und dann des zweiten Moleküls Äther und endlich die gleichzeitige Einwirkung von zwei Molekülen desselben Äthers auf das aus Dimethylanilin entstandene Aminat studiert; dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle IV.



Vers.-Nr.	RMgJ · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	t <sub>un</sub> - t <sub>0</sub> (+ tr)	τ	Q		
	Mg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Amin					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J
	RMgJ · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.										
7	0.6106	7.6	12.9	3.10	1.93	743.6	0.1793	+ 0.4	132.9	5.22	21.83
	RMgJ · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.										
8	0.6106	7.6	12.9	3.10	2.90	744.5	0.1216	0	90.5	3.56	14.88
	RMgJ · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.										
9	1.2450	10.2	16.1	9.65	7.60	747.7	0.6001	- 0.6	449.2	8.66	36.21

Da bei der Anlagerung des ersten Moleküls Äthyläther an magnesiumorganische Verbindungen 6.63 Cal. entwickelt werden, die Anlagerung von Dimethylanilin aber 3.81 Cal. liefert, so müßte, falls in dem soeben angeführten Versuche bei der Einwirkung des ersten Moleküls Äthers Verdrängung stattfände, der thermische Effekt gleich 2.82 Cal. sein, tatsächlich werden aber 5.22 Cal. erhalten. Dies deutet klar darauf hin, daß hier zuerst Anlagerung stattfindet. Wir wissen bereits, daß das Eintreten des zweiten Äthermoleküls in die Zusammensetzung des Ätherkomplexes von der Ausscheidung von 5.97 Cal. begleitet wird; die experimentell gefundene Zahl nähert sich ziemlich der soeben erwähnten, ganz mit derselben übereinstimmen muß sie auch nicht, da wir es in einem Falle mit einem Ätherkomplex, im anderen dagegen mit einem Aminkomplex zu tun haben.

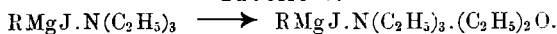
Das Studium der Einwirkung des zweiten Äthermoleküls auf den entstandenen Komplex unterstützt diese Schlußfolgerung. In der Tat, sollte das erste Molekül das Amin verdrängen, so müßte das zweite Molekül sich an das Monoätherat anlagern und in diesem Falle 5.97 Cal. entwickeln. In Wirklichkeit werden nur 3.56 Cal. gefunden, was sehr nahe mit jener Zahl, die gerade bei der Verdrängung desamins durch das zweite Äthermolekül auftreten sollte, übereinstimmt.

Dieselben Versuche stimmen vollkommen, wie das aus den angeführten Zahlen leicht ersichtlich ist, mit dem oben aufgestellten Schlusse überein, daß das tertiäre Amin in dem Molekül der individuellen magnesiumorganischen Verbindung nur eine von den Stellen einnimmt, welche auch von den Äthermolekülen bei der Einwirkung auf individuelle magnesiumorganische Verbindungen besetzt werden, und daß diese Stellen verschieden sind. Wenn wir die Stelle, welche das durch das Amin substituierbare Äthermolekül in Anspruch nimmt, mit A bezeichnen, müssen wir annehmen, daß auch das tertiäre Amin gerade die Stelle A einnimmt.

Was die gleichzeitige Einwirkung zweier Äthermoleküle anbetrifft, so habe ich dafür als Mittel 8.72 Cal. gefunden. Wenn wir zu dieser experimentell gefundenen Wärmemenge jene Wärme addieren, die das Verdrängen des Dimethylanilins verbraucht, d. i. 3.81 Cal., bekommen wir 12.53 Cal.; die direkte Anlagerung von zwei Äthermolekülen aber an individuelle magnesiumorganische Verbindungen muß 12.60 Cal. entbinden. Folglich unterliegt danach die vollständige Umwandlung des Aminkomplexes in den rein ätherischen Komplex keinem Zweifel.

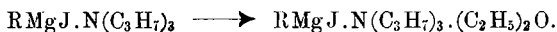
Für die zweite Reihe diesbezüglicher Versuche wurden Komplexe gewählt, die in ihrer Zusammensetzung Triäthylamin, Tripropylamin und Triisooamylamin enthalten; sie wurden in genau derselben Art der Einwirkung von Äthyläther unterworfen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen V—VII zusammengestellt:

Tabelle V.



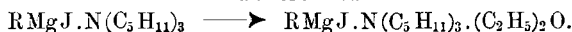
Vers.-Nr.	RMgJ.N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{t_0 + t_r}$	$\tau$	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
RMgJ.N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
10	0.6334	7.8	13.1	2.72	1.99	774.3	0.1380	+0.5	103.1	3.91	16.35
RMgJ.N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
11	0.6334	7.8	13.1	2.72	1.98	745.2	—	—	—	0	0
RMgJ.N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
12	0.5747	7.0	12.3	2.47	3.58	742.3	0.1296	+0.9	95.3	3.98	16.64

Tabelle VI.



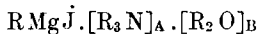
Vers.-Nr.	RMgJ.N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{t_0 + t_r}$	$\tau$	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
RMgJ.N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
13	0.6158	7.1	15.6	3.70	1.92	743.0	0.1311	-0.6	98.0	3.82	15.98
RMgJ.N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
14	0.6158	7.1	15.6	3.70	1.94	743.9	—	—	—	0	0
RMgJ.N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> + 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
15	0.6167	7.2	13.7	3.74	3.62	745.1	0.1338	0	99.7	3.88	16.22

Tabelle VII.



Vers.-Nr.	RMgJ.N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>				(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	W	$\frac{t_0}{t_0 + t_r}$	$\tau$	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>					Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	J
RMgJ.N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> + 1(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
16	0.6255	8.3	11.9	6.00	1.95	749.3	0.1323	+0.4	99.5	3.82	15.98
RMgJ.N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
17	0.6255	8.3	11.9	6.00	1.97	750.3	—	—	—	0	0
RMgJ.N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> + 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.											
18	0.6344	7.4	13.4	6.21	3.94	745.2	0.1409	+0.9	104.1	3.94	16.47

Diese Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung des ersten Moleküls Äther, ebenso wie in den Versuchen der ersten Reihe dieses Umwandlungstypus, nur Anlagerung stattfindet und Amin-ätherkomplexe von dem allgemeinen Schema



resultieren; daß diese aber ferner bei Ätherüberschuß fast ganz unverändert bleiben, worin eben ihr Unterschied von den oben beschriebenen Komplexen derselben Reihe mit aromatischen Aminen besteht.

Das indifferente Verhalten des zweiten Äthermoleküls zu diesen Komplexen bestätigt vollkommen die Richtigkeit der oben gemachten Schlußfolgerung bezüglich der Ordnung, in welcher die Äthermoleküle in den magnesiumorganischen Komplex eintreten, weil, falls bei der Einwirkung des ersten Äthermoleküls Substitution erfolgen sollte, das zweite Äthermolekül bei der Anlagerung an das entstandene Ätherat einen bestimmten thermischen Effekt hervorrufen würde, was in Wirklichkeit nicht beobachtet wird.

#### IV. Umwandlung der Ätherkomplexe in Amin-ätherkomplexe.

Vor den Umwandlungen von diesem Typus standen alle diejenigen Forscher, welche die Einwirkung der tertiären Amine auf magnesiumorganische Verbindungen, wie sie unter den Bedingungen der Grignardschen Methode erhalten werden, versucht haben, nämlich Meunier<sup>1)</sup> in Frankreich, Sudborough und Hibbert<sup>2)</sup> in England, F. und L. Sachs<sup>3)</sup> in Deutschland, B. Odde<sup>4)</sup> in Italien u. a.

Was die Komplexe mit Chinolin und Pyridin anbetrifft, bedürfen sie, in Anbetracht der Arbeiten von Freund<sup>5)</sup> und Odde<sup>6)</sup>, sowie meiner vorläufigen thermochemischen Beobachtungen, noch einer weiteren Untersuchung. Komplexe aber mit den einfacheren tertiären Aminen aus Ätheraten waren von den erwähnten Forschern gar nicht erhalten worden; zudem scheinen sie unter diesen Bedingungen kaum zu entstehen, wie man aus Folgendem sehen kann: wenn man in der calorimetrischen Kammer ein Biätherat nach der Methode Grignards dar-

<sup>1)</sup> Compt. rend. **136**, 758: Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 314.

<sup>2)</sup> Proceed. Chem. Soc. **20**, 165.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 3088 [1904].

<sup>4)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**, II, 100; Gazz. chim. Ital. **34**, II, 420.

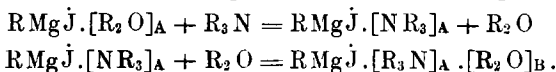
<sup>5)</sup> Diese Berichte **37**, 4666 [1904].

<sup>6)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 538 [Chem. Zentralbl. **1907**, II, 73]; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 413 [Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1543].



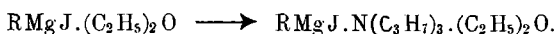
stellt und darauf Tripropylamin einwirken läßt, so entsteht ein so geringfügiger thermischer Effekt, daß man ihn gleich Null annehmen kann. Möglicherweise bildet sich dabei auch eine ganz kleine Menge des Äther-amincomplexes bis zu einem gewissen Gleichgewichtsgrade zwischen beiden Complexen, allein seine Menge ist wegen des kleinen thermischen Effektes (0.3—0.4 Cal.) schwer mit Genauigkeit zu ermitteln. Es ist also klar, daß auf solche Weise ein vollkommener Amincomplex nicht zu erhalten ist; im besten Falle bildet sich hier ein Gemisch.

Wenden wir uns jetzt zu den Monoäthern, die man nach der von mir beschriebenen Methode aus individuellen magnesiumorganischen Verbindungen erhalten kann, so eröffnet sich uns ein ganz anderes Bild. Da das Amin, von dem oben angenommenen Standpunkt, im Molekül der individuellen magnesiumorganischen Verbindung nur die Stelle A einnehmen kann, diese Stelle aber in den Monoäthern vom Äther besetzt ist, so muß bei der Einwirkung des fetten Amins in erster Phase Substitution des Äthers durch Amin eintreten; der freigewordene Äther aber wird, wie wir bereits wissen, nicht in freiem Zustande bleiben, sondern wird sich bestreben, die Stelle B einzunehmen, und als Resultat müssen die bereits oben beschriebenen gemischten Amin-äthercomplexe entstehen, wie folgt:



Die Versuche der Einwirkung von Tripropylamin auf Monoäthylätherat führten zu folgenden Resultaten:

Tabelle VIII.



Vers.-Nr.	RMgJ · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O				N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	W	$\frac{t_s}{t_s + t_r}$	τ	Q		
	Mg	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O					Vers.-Cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J
19	0.6097	7.3	12.3	1.90	3.65	745.5	0.2450	+ 0.9	183.5	7.22	30.19
20	0.6100	7.1	13.4	1.91	3.68	744.4	0.2438	+ 0.5	181.0	7.12	29.78
										7.17	29.98

Daß jetzt die Stelle B besetzt ist, wird dadurch bewiesen, daß Ätherüberschuß jetzt keine Wirkung auf den erhaltenen Complex ausübt. Außerdem müssen, wenn der Prozeß tatsächlich nach dem durch obige Gleichungen ausgedrücktem Schema verläuft, bei der Verdrängung des Äthyläthers durch Tripropylamin 3.69 Cal. entstehen, weil die Anlagerungswärme des ersten gleich 6.63 Cal., die Anlagerungs-

wärme des zweiten gleich 10.32 Cal. ist und bei dem Eintreten des Äthyläthers in die Stelle B, wie aus den Umwandlungsversuchen des III-Typus zu sehen ist, 3.85 Cal. entstehen mußten, summarisch also 7.54 Cal. Der Versuch lieferte 7.17 Cal., wodurch nochmals die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Vorstellung über den Verlauf dieses Prozesses bewiesen wird.

#### Schluß.

Auf Grund der Tatsache, daß die Amine kein Amin mehr addieren können, Äther dagegen noch aufnehmen, kann man schließen, daß in dem Molekül einer individuellen magnesiumorganischen Verbindung zwei ganz verschiedene Stellen existieren, welche bei Einwirkung von Äther durch zwei Äthermoleküle besetzt werden, von welchen aber nur eine durch ein einfaches tertiäres Amin substituiert zu werden fähig ist.

Das gegenseitige Verdrängen der Amine durch Äther und der Äther durch Amine wird weniger durch den Umstand, daß die einen Stickstoff, die anderen Sauerstoff in ihrem Molekül enthalten, als durch die darin befindlichen Radikale bedingt.

Bei den Verdrängungen der Äther durch Äther und der Amine durch Amine verdrängt diejenige Verbindung, deren Anlagerungswärme an individuelle magnesiumorganische Verbindungen größer ist, fast ganz jene mit geringerer Anlagerungswärme; es kann hierbei natürlich auch eine Verteilung eintreten.

Bei der Einwirkung von Äthern auf Amine mit aromatischen Aminen findet in erster Phase Anlagerung, in der zweiten Verdrängung statt; im Falle der fetten Amine wird nur Anlagerung beobachtet, und mit der Bildung der amin-ätherischen Komplexe ist der Prozeß beendet. Bei der Einwirkung von Aminen auf Monoätherate kann nur Verdrängung erfolgen und der von der Stelle A verdrängte Äther sich aufs neue, allein jetzt an der Stelle B, anlagern, wobei amin-ätherische, mit den vorigen identische Komplexe gebildet werden.

Die mitgeteilten Beobachtungen, die bei dem Studium der gegenseitigen Umwandlungen zwischen Magnesium-Ammonium- und Magnesium-Oxoniumverbindungen gemacht worden sind, liefern nach meiner Meinung einige Stützpunkte für die Betrachtung der Konstitution der magnesiumorganischen Komplexe; dieser Frage aber in ihrem Ganzen wird meine nächste Mitteilung gewidmet sein.

Moskau, Universität, Laboratorium für Organische und Analytische Chemie, November 1907.