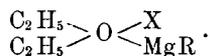


### 383. Th. Zerewitinoff: Eine krystallinische Verbindung des Magnesium-Jodmethyls mit Amyläther.

[Mitteilung aus dem Chem. Labor. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1908.)

Grignard<sup>1)</sup>, der Entdecker der magnesiumorganischen Verbindungen, hat bekanntlich zuerst gezeigt, und Blaise<sup>2)</sup> hat dies später bestätigt, daß bei der üblichen Darstellungsweise dieser Verbindungen nicht die einfachen Körper  $\text{RMgJ}$ , sondern stabile Doppelverbindungen bzw. Komplexe mit Äther gebildet werden. So entspricht z. B. die aus Äthyljodid und Magnesium in Ätherlösung erhaltene magnesiumorganische Verbindung nach der Entfernung des überflüssigen Äthers im luftverdünnten Raume und in einer Wasserstoffatmosphäre der Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; hierbei haftet das Äthermolekül so fest, daß es sich nur beim Erhitzen der Substanz auf  $100\text{--}125^\circ$  im Vakuum, und auch dann nur teilweise, abspalten läßt. Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> haben aus diesem Grunde angenommen, daß diese Verbindungen unter Betätigung der Nebenvalenzen des Sauerstoffs (Oxoniumvalenzen) entstehen:



Diese Ansicht über die Struktur der magnesiumorganischen Verbindung wird auch durch die Untersuchungen Wl. Tschelinzeffs<sup>4)</sup> bestätigt.

Außer derartigen Monoätheraten ist durch die Arbeiten von Blaise und Wl. Tschelinzeff<sup>5)</sup> auch das Vorhandensein von Diätheraten von der Zusammensetzung  $\text{R} \cdot \text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  wahrscheinlich gemacht worden.

Alle diese Komplexverbindungen hinterbleiben indessen nach der Entfernung des Äthers in nichtkrystallinischem Zustande. Beim Gebrauch von Amyläther zur Grignardschen Reaktion ist es uns gelungen, eine krystallinische Verbindung von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  mit  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  zu erhalten.

Zur Darstellung des krystallinischen Komplexes werden 6 g in Stückchen geschnittenes Magnesiumband, 35.5 g trocknes Jodmethyl und 78—80 ccm<sup>6)</sup> vollkommen trockner, über Natrium destillierter

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. [7] **24**, 437 [1901].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **132**, 839 [1901].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 1201 [1902].

<sup>4)</sup> *Z.* **39**, 1015 [1907].

<sup>5)</sup> *Z.* **38**, 579 [1906]; diese Berichte **39**, 773 [1906].

<sup>6)</sup> Nimmt man eine größere Menge Äther, so scheidet sich die magnesiumorganische Verbindung nicht aus, da dann die Lösung zu schwach ist.

Amyläther und einige Jodkrystalle genommen. Nach Beendigung der Reaktion wird 1—2 Stunden in einem stark siedenden Bade mit Rückflußkühler erhitzt. Die so hergestellte gesättigte  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ -Lösung gießt man in ein trocknes Gefäß mit eingeschlifftem Stöpsel, gießt letzteren mit Paraffin zu und läßt das Gefäß einige Tage stehen. Allmählich scheiden sich hierbei schöne, durchsichtige Krystalle aus, welche bedeutende Größe erreichen können. Diese Krystalle sind an der Luft sehr unbeständig; sie verschwinden bald und schäumen infolge der Zersetzung des  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  durch die Feuchtigkeit der Luft, so daß es unmöglich ist, an ihnen kristallographische Messungen auszuführen.

Zur Analyse wurden die Krystalle unter Luftabschluß in trockner Wasserstoffatmosphäre von der Mutterlauge getrennt, mit etwas Amyläther nachgewaschen, zwischen Filtrierpapier rasch abgepreßt, darnach schnell gewogen, darauf durch angesäuertes Wasser zersetzt und in der auf diese Weise erhaltenen Lösung Magnesium und Jod bestimmt:

1. Die Magnesiumbestimmung geschah auf gravimetrischem Wege:

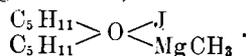
1.4476 g Subst. 0.4780 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; daher Magnesiumgehalt = 7.23%, nach der Formel  $\text{CH}_3\text{MgJ} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  müßte er 7.52% betragen.

2. Die Jodbestimmung wurde durch Titrieren mit Silbernitrat nach der Volhardschen Methode ausgeführt.

1.3054 g wurden zu 150 ccm aufgelöst. Auf 25 ccm dieser Lösung kamen 6.25 g Silbernitratlösung (Titer = 0.011425):

Ber. J 39.15. Gef. J 38.63.

Die krystallinische Verbindung kann somit als ein Monoätherat  $\text{CH}_3\text{MgJ} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  betrachtet werden, oder, wenn wir dieselbe als eine Oxoniumverbindung auffassen, als:



### 384. L. Tschugaeff:

#### Einige Bemerkungen über die Abhandlung von C. Liebermann: »Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.«

(Eingegangen am 6. Juni 1908.)

In dem soeben hier eingetroffenen Heft 7 der Berichte bespricht C. Liebermann<sup>1)</sup> die von mir<sup>2)</sup> und in viel eingehender Weise von A. Werner<sup>3)</sup> geäußerten Ansichten über die Ursache der Lackbildung bei beizenziehenden Farbstoffen, und zwar macht mir Hr. Prof. Liebermann den Vorwurf, ich habe die Grenzen seiner vor vielen Jahren veröffentlichten Theorie<sup>4)</sup> über den gleichen Gegenstand nicht richtig erkannt und nicht sachgemäß dargelegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1436 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. **76**, 88.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 1062 [1908]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **26**, 1574 [1893].