

o-Brom-benzylbromid reagiert schon in der Kälte mit Magnesium. Nachdem die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt war, waren 52% vom gesamten Brom titrierbar; es dürfte also nur das Seitenketten-Brom sich umsetzen.

6. Über das Verhalten des Äthylenbromids gegen Magnesium gehen die Angaben in der Literatur auseinander. Während Tissier und Grignard³⁵⁾ lediglich Äthylen und Magnesiumdibromid-Ätherat als Reaktionsprodukte auffanden, glauben F. B. Ahrens und A. Stapler³⁶⁾ wenigstens unter gewissen Umständen auch ein Organo-magnesiumbromid $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ beobachtet zu haben, und C. A. Bischoff³⁷⁾ gibt an, daß die aus Äthylenbromid und Magnesium entstehende Verbindung, über deren Natur eine Vermutung nicht geäußert wird, Benzil zu Benzoin reduziere. Wir haben beide letzteren Angaben nachgeprüft und können sie in keinem Punkte bestätigen.

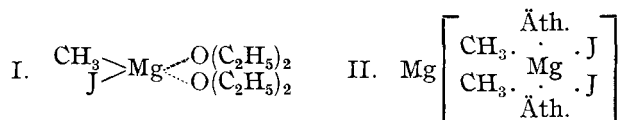
Äthylendibromid und Magnesium geben in ätherischer Lösung unter allen Bedingungen, gleichgültig ob man die Reaktion rasch verlaufen oder durch wechselndes Kühlen mit Kältemischung und Zugabe von Oxalester über 6 Stdn. sich ausdehnen läßt, Äthylen und ganz reines Magnesiumdibromid-Diätherat³⁸⁾. Setzt man dem genau nach der Vorschrift von Bischoff mit größter Vorsicht bereiteten Reaktionsprodukt reines Benzil zu, so tritt keine Fällung ein, und das Benzil wird nachher vollkommen rein und ohne eine Spur Beimengung von Benzoin zurückgewonnen. Die Angaben von Bischoff finden ihre Erklärung in der neuerlichen Beobachtung von M. Gomberg und W. E. Bachmann³⁹⁾, daß Benzil in Gegenwart von Magnesiumdibromid durch metallisches Magnesium zu Benzoin reduziert wird.

Hrn. Dr. W. Schlichenmaier bin ich für seine ausgezeichnete Mitwirkung zu Dank verpflichtet.

113. Jakob Meisenheimer und Walter Schlichenmaier: Über das Molekulargewicht und die Konstitution der Grignard- schen Magnesium-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 13. Februar 1928.)

Die von J. Meisenheimer und J. Casper¹⁾ aufgestellte Konstitutionsformel für die Grignardschen Magnesium-Verbindungen (I) ist kürzlich von A. P. Terentjew²⁾ angegriffen und an ihrer Stelle Formel II in Vor-



³⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 836 [1901]; vergl. auch J. v. Braun und W. Sobocki, B. **44**, 1918 [1911].

³⁶⁾ B. **38**, 1296, 3259 [1905]. ³⁷⁾ B. **38**, 2078 [1905].

³⁸⁾ Die abweichenden Analysenwerte von Ahrens und Stapler sind damit zu erklären, daß sie ihr Präparat im Luftstrom getrocknet haben; das Diätherat gibt dabei bereits einen Teil seines Äthers ab.

³⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2584 [1927].

1) B. **54**, 1655 [1921].

2) Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 73 [1926].

schlag gebracht worden, und zwar auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen von Methyl-magnesiumjodid in siedendem Äther, die einen doppelt so großen Wert ergaben, als sich für Formel I berechnet. Terentjew hat im ganzen drei Bestimmungen ausgeführt, zufällig alle drei bei nahezu gleicher Konzentration der Lösung; das Resultat war in sehr guter Übereinstimmung das 2.2—2.3-fache des nach I berechneten Molekulargewichts. Die nicht ganz unbedeutliche Abweichung von der der Formulierung II entsprechenden doppelten Molekulargröße³⁾ betrachtet Terentjew offenbar als Fehler der Bestimmungs-Methode. Wir hielten von vornherein die Werte von Terentjew für Zufallswerte und waren überzeugt, daß sie durch Assoziation bedingt waren⁴⁾, und daß das Molekulargewicht sich dementsprechend innerhalb weiter Grenzen als von der Konzentration abhängig erweisen werde. Der Versuch hat unsere Auffassung bestätigt, aber zugleich gezeigt, daß das Ergebnis von Terentjew auch noch aus einem anderen Grunde unzutreffend ist. Tatsächlich sind die Alkylmagnesiumhalogenide in verdünnter ätherischer Lösung nahezu monomolekular, der Formel I entsprechend.

In der Ausführung schlossen wir uns eng an Terentjew an. Wir benutzten also ebenfalls den Apparat von Riiber⁵⁾, der in den Dimensionen allerdings größer war als der von Terentjew verwendete. Der Kugel-Kühler genügte zur Kühlung nicht, wir schlossen daran noch einen stark wirkenden Liebig-Kühler an, auf den ein Chlorcalcium-Rohr aufgesetzt war. Als Lösungsmittel diente Äther I pro analysi von Merck, der vor Gebrauch nochmals über Natrium getrocknet und destilliert wurde. Trotzdem war der Siedepunkt nicht ganz konstant; bei der Feststellung der Siedepunkte des reinen Lösungsmittels stieg das Beckmann-Thermometer im Kondensationsgefäß stets ganz langsam an. Es half auch nichts, wenn der Äther vorher nochmals über eine gut wirkende Kolonne destilliert und nur die Mittelfraktion verwendet wurde. Immerhin bekamen wir so bei zwei Kontrollbestimmungen (mit Azobenzol und Benzil) gut brauchbare Werte.

Die Bereitung der untersuchten Grignard-Lösungen erfolgte unter geringer Abänderung der Angaben Terentjews: 0.6 g Magnesium wurden in einem Schlenkschen Rohr, dessen einer Ansatz durch ein Chlorcalcium-Rohr verschlossen war, mit wenig Äther übergossen und nach Zugabe von etwas Methyljodid die Reaktion eingeleitet. Dann wurde durch den Tropftrichter (vergl. die Abbildung auf S. 722) ein Gemisch von Methyljodid (im ganzen 4.0 g, d. h. etwa 15 % Überschuß) und Äther (15 ccm) langsam zulaufen gelassen, so daß die Reaktion immer im Gange blieb (etwa 20 Min.), und zum Schluß zur Vollendung der Reaktion noch 20 Min. erwärmt. Am andern Tage hatte sich die Lösung stets fast ganz klar abgesetzt, so daß ein Zentrifugieren sich erübrigte; trotzdem wurde sie im Wasserstoff- oder Stickstoff-Strom durch Glasfilter filtriert, und zwar in einen sorgfältig getrockneten Claisen-Kolben, in dem die Lösung sogleich im Vakuum eingedampft wurde. Nach Wegdampfen des Äthers wurde zur sicheren Entfernung

³⁾ Terentjew berechnet auf die äther-freie Formel. Streng genommen ist das nicht zulässig, da durch den an das Alkyl-magnesiumhalogenid gebundenen Äther die Menge des Lösungsmittels vermindert wird, das Lösungsmittel also bei dieser Berechnungsart stets mit einem zu hohen Wert eingesetzt ist und das Molekulargewicht infolgedessen zu niedrig gefunden wird. Trotzdem sind wir dem Beispiel Terentjews gefolgt, weil in verd. Lösungen der Einfluß auf das Ergebnis gering ist; in den von uns untersuchten konzentrierteren Lösungen wird der Fehler allerdings größer, die Werte sind z. T. über 10% zu niedrig. Der Anstieg mit wachsender Konzentration ist also in Wirklichkeit noch etwas stärker als unten von uns angegeben ist.

⁴⁾ vergl. V. Grignard, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 759 [1927].

⁵⁾ B. **34**, 1060 [1901]; Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie [1925], I 924.

alles überschüssigen Methyljodids noch 2 Stdn. bei 75° erhalten, der sirupöse, trübe Rückstand wieder mit 20 ccm Äther aufgenommen und von den abgeschiedenen Flockern erneut durch ein Glasfilter, wiederum im Stickstoffstrom, filtriert, und zwar jetzt in eine in $\frac{1}{20}$ ccm eingeteilte Bürette. Der Hahn der Bürette war etwa 20 cm lang ausgezogen, um die Lösung direkt auf den Boden des Gefäßes für die Molekulargewichts-Bestimmung ausfließen lassen zu können und dadurch eine Berührung mit feuchter Luft möglichst zu vermeiden. Der Gehalt der vollkommen klaren Lösung an Methyl-magnesiumjodid wurde durch Titration mit Silbernitrat und vielfach auch durch eine acidimetrische Titration (vergl. die voranstehende Mitteilung) bestimmt; es ergab sich daraus, daß die Verunreinigung der Grignard-Lösungen durch Magnesiumdijodid sehr gering war, so daß eine Berücksichtigung des etwa dadurch entstandenen Fehlers unterbleiben konnte.

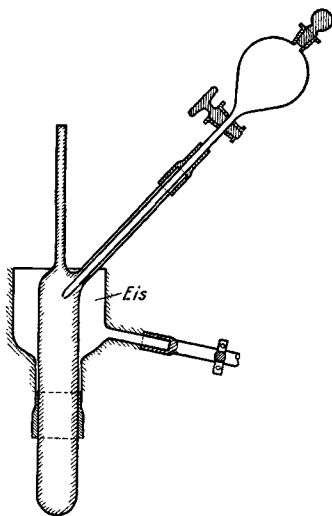


Fig. 1.

Die Molekulargewichts-Bestimmung selbst wurde in der Weise vorgenommen, daß nach Feststellung des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels dieses zurückgegossen, in den Einsatz etwa 20 ccm neuer absol. Äther eingefüllt, die Methyl-magnesiumjodid-Lösung zugefügt und nun der Siedepunkt erneut bestimmt wurde. Gelegentlich wurden mit der gleichen Substanz zwei Bestimmungen mit verschiedener Konzentration durchgeführt, indem nach Beendigung der ersten Bestimmung mehr Äther zugegeben und nochmals Äther-Dampf eingeleitet wurde. Das Siedegefaß, in dem der reine Äther kochte, war dabei mit dünnem Natrium-Draht bis zur Flüssigkeits-Oberfläche angefüllt.

Wie das Diagramm (Fig. 2) auf S. 723 zeigt, verliefen die Bestimmungen nicht sehr befriedigend. Zwar zeigen die Werte den zu erwartenden Gang, sie steigen vom 1.3- bis 1.6-fachen Molekulargewicht in 1.5- bis 3-proz., bis zum 2.5-fachen in 11.5-proz. Lösung. Aber die Schwankungen sind doch recht groß, und dabei sind sogar noch zwei Versuche nicht mit aufgenommen, die schon in der vergleichsweise geringen Konzentration von 2 bzw. 3% ungewöhnlich hohe Werte (320 und 350) ergaben. Da die beobachteten Siedepunktserhöhungen immerhin ziemlich geringe sind (0.2–0.3 $^{\circ}$ in den verd. Lösungen), so erschien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß diese Unregelmäßigkeiten auf die bereits erwähnte Inkonstanz im Siedepunkt des Lösungsmittels zurückzuführen waren. Dieser Fehler läßt sich nun dadurch ausschalten, daß man die Menge des Lösungsmittels im Siedekolben stark (von 200 ccm auf 2 Liter) vermehrt. Die alsdann im Laufe einer Bestimmung in die Lösung hinein, bzw. durch sie hindurch destillierenden Anteile Äther sind ein so geringer Bruchteil der Gesamtmenge, daß der Siedepunkt, wie wir uns überzeugten, eine Veränderung von höchstens 3 oder 4 Tausendstel Grad erfährt, so daß durch diesen Fehler die Bestimmung nicht mehr wesentlich beeinflusst wird. Außerdem wurde, um die Temperatur möglichst gleichmäßig zu erhalten, der Siedekolben in ein Wasserbad eingestellt, das zwischen 48° und 51° erhalten wurde; etwaige Schwankungen des Barometer-Standes wurden berücksichtigt (1 mm Druck-Unterschied bewirkt eine Siedepunkt-Änderung von 0.0398 $^{\circ}$). Der erste Versuch, der mit dieser verbesserten Methodik ausgeführt wurde, gab indessen auch wieder einen viel zu hohen Wert.

Bei dem letzten Versuch fiel es nun ganz besonders auf, daß die Grignard-Lösung beim Hineindestillieren des Lösungsmittels eine ungewöhnlich starke Trübung erfuhr, die schließlich zu einer beträchtlichen Niederschlags-Bildung führte. Diese Trübung war zwar auch in den bisherigen Versuchen aufgetreten, und auch Terentjew beschreibt, daß es ihm nicht gelungen sei, die Lösung während der Dauer der Bestimmung klar zu erhalten; aber nunmehr fühlten wir uns doch veranlaßt, der Ursache dieser Trübung nachzugehen. Es war natürlich naheliegend, die Trübung auf eine geringe Menge trotz aller Vorsichtsmaßregeln eindringender Luft-Feuchtigkeit zurückzuführen. Dann mußte die Erscheinung ausbleiben, wenn man die wie oben beschrieben zur Molekulargewichts-Bestimmung vorbereitete Lösung nicht im Molekulargewichts-Bestimmungs-Apparat mit dem siedenden Äther,

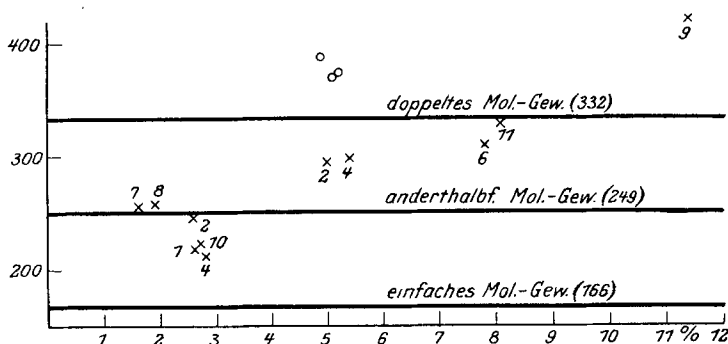


Fig. 2.

Mol.-Gew. des Methyl-magnesiumjodids.

o von Terentjew gefundene Werte. x von uns gefundene Werte.

Die beigefügten Zahlen bedeuten die Nummern der Versuche.

sondern einfach durch Zugabe von absol. Äther verdünnte. Es zeigte sich aber, daß die Trübung auch dann in völlig gleichem Maße auftrat, selbst wenn der Äther nochmals mit äußerster Vorsicht, mit ganz frischem Natrium-Draht oder auch über Phosphorpentoxyd getrocknet war. Eine Trübung erfolgt dagegen nicht bzw. fast nicht, wenn eine in üblicher Weise frisch bereitete Äthyl-magnesiumbromid- oder Methyl-magnesiumjodid-Lösung mit demselben Äther versetzt wird. Damit istargetan, daß die Art, in der Terentjew das Methyl-magnesiumjodid zur Molekulargewichts-Bestimmung vorbereitete, d. h. das 2-stdg. Erhitzen der zur Trockne verdampften Lösung im Vakuum auf 75°, für die Grignard-Verbindung verhängnisvoll sein muß, daß sie dabei eine weitgehende Zersetzung erleidet. Welcher Natur diese Zersetzung ist, soll hier nicht erörtert werden; es ist zurzeit eine Untersuchung im Gange, die, wie wir hoffen, zu einer sicheren Beantwortung der Frage führen wird. Vorläufige Versuche zeigten uns, daß Methyl-magnesiumjodid-Lösungen die fragliche Veränderung sogar schon bei längerem Stehen erleiden, und daß Äthyl- und Phenyl-magnesiumbromid-Lösungen viel weniger empfindlich sind.

Nach diesen Erfahrungen nahmen wir die Molekulargewichts-Bestimmungen von neuem auf und zwar zunächst — wegen seiner größeren Beständigkeit

— mit Äthyl-magnesiumbromid. Beim ersten Versuch verfahren wir noch in der alten Weise, d. h. wir erhitzen die Organo-magnesium-Verbindung 2 Stdn. im Vakuum auf 75° . Trotzdem trat im Gegensatz zu den Versuchen mit Methyl-magnesiumjodid während der Molekulargewichts-Bestimmung nur eine sehr geringe Trübung auf, so daß die Bestimmung als einwandfrei betrachtet werden darf. Später wurden die Bedingungen etwas abgeändert. Um nicht durch unverändertes Äthylbromid gestört zu werden, wurde von nun an stets ein großer Überschuß von Magnesium angewendet (2 g Magnesium, 2,7 g Äthylbromid, 15 ccm Äther); tatsächlich läßt sich bei einem derartigen Ansatz nach beendeter Reaktion keine Spur von Äthylbromid mehr in dem abdestillierten Äther nachweisen. Die erhaltene klare Lösung wurde wie früher eingedampft, der Rückstand aber nur 1 Stde. im Vakuum auf 25° erwärmt. Beim Aufnehmen in 20 ccm Äther schieden sich nunmehr nur ganz wenige Flocken aus, und das Filtrat davon gab auch bei der nachfolgenden Bestimmung nur noch eine ganz leichte Trübung. — Die Ausführung der Bestimmung selbst wurde in der Weise vereinfacht, daß die zur Ermittlung des Siedepunkts des Lösungsmittels eindestillierte Äther-Menge nicht zurückgegossen, sondern sogleich die Grignard-Lösung zugefügt wurde.

Die Molekulargewichte zeigten jetzt ein vollkommen regelmäßiges Ansteigen mit wachsender Konzentration von 179 in 1-proz. bis 250 in 5,5-proz. Lösung (auf die Formel C_2H_5MgBr berechnet sich 133,3).

1) 2,00 ccm Lösung (nach Eindampfen, Erhitzen im Vakuum, Aufnehmen mit Äther und Filtrieren) verbrauchten 18,40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 17,80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $Br' : OH' = 1,03 : 1$. Angewendet zur Molekulargewichts-Bestimmung 3,975 ccm = 0,488 g Äthyl-magnesiumbromid. Lösungsmittel: 46,357 g, $\Delta T: 0,124^{\circ}$, Molekulargewicht: 179.

2) 5,00 ccm Lösung verbrauchten 42,84 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 41,28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $Br' : OH' = 1,01 : 1$. Angewandt zur Molekulargewichts-Bestimmung 5,00 ccm = 0,5711 g Äthyl-magnesiumbromid; Lösungsmittel: 31,70 g, $\Delta T: 0,191^{\circ}$, Molekulargewicht: 199.

3) 4,975 ccm Lösung verbrauchten 53,15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 51,56 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $Br' : OH' = 1,03 : 1$. Angewandt 10,00 ccm = 1,124 g Äthyl-magnesiumbromid. Lösungsmittel: 40,58 g, $\Delta T: 0,345^{\circ}$, Molekulargewicht: 215.

4) 3 g Magnesium, 5,4 g Äthylbromid, 25 ccm Äther. Nach dem Eindampfen wurde mit 20 ccm Äther aufgenommen. 5,00 ccm Lösung verbrauchten 87,56 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 90,10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $Br' : OH' = 1,03 : 1$. Angewandt 10,00 ccm = 2,334 g Äthyl-magnesiumbromid. Lösungsmittel: 40,62 g, $\Delta T: 0,485^{\circ}$, Molekulargewicht: 250.

Auch die Versuche mit Methyl-magnesiumjodid nahmen nunmehr einen befriedigenden Verlauf. Läßt man 4 g Methyljodid und 15 ccm Äther auf 2 g Magnesium unter den oben angegebenen Bedingungen einwirken, so wird das Methyl-magnesiumjodid fast quantitativ umgesetzt; in einem Probeversuch ließ sich im abdestillierten Äther nur noch 1% des Methyljodids (als Silberjodid) nachweisen. Für die Molekulargewichts-Bestimmung wurde die frische Lösung nur $2\frac{1}{2}$ Stdn. absitzen gelassen, dann filtriert, eingedampft und 1 Stde. im Vakuum auf 25° erwärmt. Beim Aufnehmen in 20 ccm Äther erfolgte nur leichte Trübung.

1) 6,00 ccm verbrauchten 39,12 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 40,20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $J' : OH' = 1 : 1,03$. Angewandt 6,025 ccm = 0,6525 g Methyl-magnesiumjodid. Lösungsmittel: 36,82 g, $\Delta T: 0,183^{\circ}$, Molekulargewicht: 204.

2) 4.00 ccm Lösung verbrauchten 40.16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 41.54 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $J':OH' = 1:1.03$. Angewandt 8.05 ccm = 1.343 g Methylmagnesiumjodid. Lösungsmittel: 30.33 g, $\Delta T: 0.377^\circ$, Molekulargewicht: 248.

3) 5.025 ccm Lösung verbrauchten 60.84 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 59.88 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $J':OH' = 1.02:1$. Angewandt 10.00 ccm = 2.013 g Methylmagnesiumjodid. Lösungsmittel: 32.07 g, $\Delta T: 0.459^\circ$, Molekulargewicht: 289.

4) 3 g Magnesium, 8 g Methyljodid, 25 ccm Äther. 4.98 ccm Lösung verbrauchten 98.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 99.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. $J':OH' = 1.01:1$. Angewandt 9.97 ccm = 3.268 g Methylmagnesiumjodid. Lösungsmittel: 33.26 g, $\Delta T: 0.631^\circ$, Molekulargewicht: 329.

Bei den Bestimmungen mit Methylmagnesiumjodid trat eine etwas stärkere Trübung auf als beim Äthylmagnesiumbromid, sie blieb aber stets sehr viel geringer als früher. Die normale Zusammensetzung hatten aber die Lösungen nach beendeter Molekulargewichts-Bestimmung doch nicht

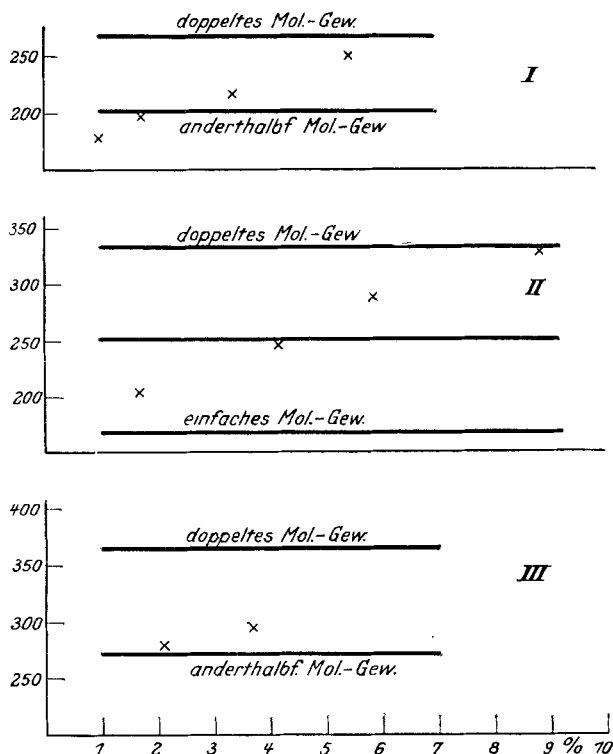


Fig. 3.

I. Methylmagnesiumbromid.

II. Methylmagnesiumjodid.

III. Phenylmagnesiumbromid.

mehr; während, wie obige Angaben zeigen, die ursprünglichen Lösungen stets fast genau das Verhältnis $J':OH' = 1:1$ zeigten, war dies Verhältnis nach der Bestimmung immer stark zugunsten des Hydroxyl-Ions verschoben. Wir erklären dies als eine Folge der bei der Bestimmung vor sich gehenden Verdünnung (vergl. die voranstehende Mitteilung).

Phenyl-magnesiumbromid ist stärker assoziiert.

Zur Darstellung einer Lösung von bekanntem Gehalt wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Am Hals eines kleinen Rundkolbens wurde eine Marke angebracht, 0.8 g Magnesium in den Kolben hinein gegeben und dann der Kolbeninhalt bis zur Marke mit Wasser ausgemessen. Zur Füllung waren 114.7 g Wasser von 17° erforderlich. In diesem Kolben erfolgte der Ansatz: 15.7 g Brom-benzol (0.1 Mol), 60 ccm Äther und 3.2 g Magnesium (0.133 Gramm-Atome), so daß bei quantitativem Reaktionsverlauf 0.8 g Magnesium übrig bleiben mußten. Die Reaktion wurde so gemäßigt, daß die Flüssigkeit 40 Min. in leichtem Sieden blieb, und durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Erkalten setzte sich das Magnesium schön zu Boden; die klare Lösung war braun, sie wurde zur Marke aufgefüllt, so daß also 114.7 ccm Flüssigkeit vorhanden waren. Um bequemer beliebige Proben entnehmen zu können, wurde die Lösung im Stickstoffstrom in eine Bürette übergedrückt. 6.04 ccm verbrauchten 52.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 48.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. Br':OH' = 1.08 : 1. 114.7 ccm entsprachen demnach 1001 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, d. h. das angewandte 0.1 Mol Brom-benzol war quantitativ umgesetzt.

1. Angewandt 6.03 ccm Lösung, enthaltend 0.884 g Phenyl-magnesiumbromid und 0.036 g Magnesiumdibromid. Gesamtmenge des Lösungsmittels: 24.36 g, ΔT : 0.271°. Da Phenyl-magnesiumbromid und Magnesiumdibromid zufällig fast gleiches Molekulargewicht haben, veranlaßt der Dibromid-Gehalt hier so gut wie gar keinen Fehler. Molekulargewicht ber. 181.3; gef. 294 in 3.6-proz. Lösung.

2. Es wurde die gleiche Lösung wie zu Versuch 1 benutzt, doch war durch Verdunsten von Äther eine geringe Konzentrierung eingetreten. 3.20 ccm verbrauchten jetzt 28.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und 25.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure. Angewandt 3.11 ccm, entsprechend 0.455 g Phenyl-magnesiumbromid und 0.026 g Magnesiumdibromid. Lösungsmittel: 21.86 g, ΔT : 0.166, Molekulargewicht gef. 279 in 2.1-proz. Lösung.

Die Lösungen blieben während der Dauer der Bestimmungen fast klar; dementsprechend wird auch das Verhältnis Br':OH' durch Verdünnen mit dem 10-fachen Volum Äther nahezu nicht verschoben, nämlich nur von 1.10 : 1 auf 1.06 : 1.

Die Gesamtheit unserer Bestimmungen führt uns zu dem Schluß, daß die Alkyl-magnesiumhalogenide nicht den Angaben Terentjews entsprechend dimolekular sind, sondern in nicht zu konzentrierten ätherischen Lösungen überwiegend in monomolekularer Form vorliegen. Die Molekulargröße wächst mit steigender Konzentration, wie das nicht anders zu erwarten war. Es ist ja bekannt und in zahlreichen Fällen untersucht, daß anorganische Salze in organischen Lösungsmitteln⁶⁾ vielfach zu Assoziationen neigen, und gerade der Äther ist als eines der stärkst assoziierenden Mittel erkannt. Die Assoziation schließt andererseits keineswegs aus, daß gleichzeitig ein Teil der Molekeln elektrolitisch dissoziiert ist, woran nach der verschiedentlich festgestellten, am genauesten von N. W. Kondyrew⁷⁾ untersuchten Leitfähigkeit äthyl-ätherischer Grignard-Lösungen nicht zu zweifeln ist. Man kann daher über den Zustand z. B. des Alkyl-magnesiumbromids in verd. ätherischer Lösung Folgendes aussagen: Die Hauptmenge liegt als neutraler Äthyl-magnesiumbromid-Komplex entsprechend Formulierung I vor, ein ganz geringer Bruchteil ist in Ionen $C_2H_5 \cdot Mg^+$ und Br^- ⁸⁾ gespalten, ein größerer Anteil ist zwei-

⁶⁾ Näheres bei P. Walden, *Elektrochemie nicht-wäßriger Lösungen*, Leipzig 1924.

⁷⁾ B. 58, 459 [1925]; N. W. Kondyrew und D. P. Manojew, B. 58, 464 [1925].

⁸⁾ L. W. Gaddum und H. E. French, *Journ. Amer. chem. Soc.* 49, 1295 [1927].

fach oder wohl auch noch stärker assoziiert. Daß die Zahl der zu Ionen aufgespaltenen Molekeln verhältnismäßig gering sein muß, geht aus dem niedrigen Wert für die Leitfähigkeit⁹⁾ hervor; wäre der Dissoziationsgrad groß, so müßte in einem Lösungsmittel von so geringer Viscosität wie Äther die Leitfähigkeit sehr beträchtliche Werte annehmen; Kondyrew fand sie aber rund 1000-mal kleiner als die einer gleich konzentrierten wäßrigen Chlorkalium-Lösung. Aus diesem Grunde ist es auch nicht angängig, die von uns gefundenen Zahlen etwa durch Dissoziation größerer Komplexe in Ionen zu erklären.

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei den Alkyl-magnesiumhalogeniden, haben wir bei einer nahestehenden Magnesium-Verbindung, dem Magnesiumdijodid-Diätherat, gefunden. Das Magnesiumdijodid bietet den Vorteil, daß es viel leichter zu untersuchen ist als die Grignard-Verbindungen, weil es sich ohne Schwierigkeit rein darstellen läßt und nicht so zersetzlich ist. Das Salz ist in Äther genügend löslich, um eine Molekulargewichts-Bestimmung zu ermöglichen. Es ergab sich, daß es in ganz ähnlicher Weise wie die Alkyl-magnesiumhalogenide assoziiert ist. Wir haben zwei Versuche ausgeführt; für den einen wurde eine nach N. Menschutkin¹⁰⁾ dargestellte, ca. 3-proz. Magnesiumdijodid-Lösung benutzt, bei dem andern kristallisiertes Magnesiumdijodid-Diätherat eingewogen.

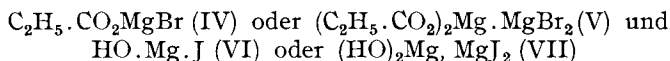
1) 5.50 ccm Lösung verbrauchten 11.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung; angewendet 20.00 ccm = 0.5897 g Magnesiumdijodid. Lösungsmittel: 26.99 g, ΔT : 0.156°, Molekulargewicht ber. 278.2, gef. 296.

2) 2.3863 g Magnesiumdijodid-Diätherat, entsprechend 1.557 g äther-freiem Dijodid. Lösungsmittel: 31.66 g, ΔT : 0.265°, Molekulargewicht gef. 392.

Konstitution der Grignard-Verbindungen.

In der neueren Literatur treten eine ganze Reihe von Autoren für die dimolekulare Formel der Alkyl-magnesiumhalogenide ein, z. B. $Mg(C_2H_5)_2$, MgJ_2 (III), wie sie zuerst von P. Jolibois¹¹⁾ ernsthaft verfochten worden ist. Nachdem die hauptsächlichste Stütze für diese Formel, die Molekulargewichts-Bestimmung von Terentjew, nunmehr gefallen ist, muß die Formel zwar als erledigt gelten, aber es sei trotzdem hier noch kurz erörtert, daß auch die andern Gründe, die für die Formel von Jolibois ins Feld geführt werden; nicht stichhaltig sind.

Es handelt sich besonders um zwei Arbeiten aus der neuesten Zeit, die beide aus dem Laboratorium von V. Grignard hervorgegangen sind, eine von D. Iwanow¹²⁾ und eine von L. Kierzek¹³⁾. Iwanow ließ Kohlendioxyd auf Äthyl-magnesiumbromid einwirken, und Kierzek zersetzte Methyl-magnesiumjodid in absolut-ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Wasser (oder auch Schwefelwasserstoff). Es konnten entstehen:



⁹⁾ A. P. Terentjew, Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 78 [1926], macht gegen Formel I geltend, daß sie die Spaltbarkeit in Ionen nicht erklären könne. Wir glauben im Gegenteil, daß sie gerade der schlechten Leitfähigkeit sehr gut Rechnung trägt; diese kommt dadurch zustande, daß ein geringer Teil des Jods durch Äther in die äußere Sphäre gedrängt ist.

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **49**, 34 [1906].

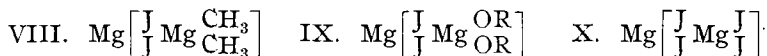
¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 353 [1912].

¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 505 [1927].

¹³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1299 [1927].

Daraus, daß aus den Reaktionsprodukten sich in beiden Fällen mit Äther leicht Magnesiumdihalogenid in beträchtlichen Mengen ausziehen ließ, wird der Schluß gezogen, daß V bzw. VII entstanden und somit III richtig ist. Eine solche Folgerung ist indessen reine Willkür, da aller Wahrscheinlichkeit nach auch ein gemischtes bzw. basisches Salz von der Formel IV oder VI nicht beständig sein, sondern sich leicht unter Bildung von Magnesiumdihalogenid disproportionieren wird¹⁴). Auf einen ähnlich ablehnenden Standpunkt hat sich auch V. Grignard¹⁵) gestellt und besonders gegenüber Iwanow darauf hingewiesen, daß die verhältnismäßig langsame Extrahierbarkeit des Magnesiumdibromids ebensogut den entgegengesetzten Schluß zuließe.

Weder Iwanow noch Kierzek haben ihre als Niederschläge ausfallenden ersten Reaktionsprodukte analysiert. Dagegen ist es uns gelungen, wie in der voranstehenden Mitteilung beschrieben ist, durch Einwirkung von feuchter Luft auf Äthylmagnesiumbromid-Lösungen eine gut krystallisierende Verbindung zu isolieren, die genau die Zusammensetzung OH.Mg.Br , 1 Äther besitzt. Sicherer rein zu gewinnen sind die Alkoholate RO.Mg.Hal , x Äther, weil die Umsetzung der Grignard-Verbindung mit Alkoholen ohne Bildung von Nebenprodukten verläuft. Wir haben solche Alkoholate in großer Zahl dargestellt, ihre ausführliche Beschreibung soll in einer demnächst erscheinenden Abhandlung¹⁶) erfolgen. Es sind der Mehrzahl nach gut krystallisierende Verbindungen, an deren Natur als einheitliche, wohl definierte chemische Individuen kein Zweifel besteht. Aber natürlich kann man auch ihnen wieder eine verdoppelte Formel zuteilen, $(\text{RO})_2\text{Mg, MgHal}_2$, 2 x Äther. Wir haben versucht, das Molekulargewicht des Äthoxy-magnesiumjodid-Ätherats zu bestimmen, aber unser Bemühen scheiterte an der Zeretzlichkeit der Verbindung. Sie löst sich zwar in kaltem Äther leicht unter nur geringer Abscheidung gelbbrauner Flocken auf, aber beim Kochen tritt alsbald Niederschlags-Bildung ein, so daß die Bestimmungen wertlos sind. Die Zersetzung erfolgt offenbar im oben vermuteten Sinne einer Disproportionierung: der Niederschlag ist an Magnesiumdiäthylat, die Lösung an Magnesiumdijodid angereichert. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Alkoxy-magnesiumhalogenide monomolekular sind, ergibt sich indessen aus folgender Überlegung: Die plausibelste und, wie uns scheint, sogar die einzige, einleuchtende Möglichkeit, die Formel III strukturchemisch wiederzugeben, ist VIII entsprechend dem Vorschlag von Terentjew, wobei wir den Äther als für die Betrachtung an dieser Stelle unwesentlich weglassen. Daraus ergäbe sich für $(\text{RO})_2\text{Mg, MgJ}_2$ Formel IX. Wenn dies Strukturbild zuträfe, würde für das Dijodid X



folgen. Diese Formel aber ist durch die oben angeführte Molekulargewichts-Bestimmung ausgeschlossen, die in verdünnter ätherischer Lösung einen fast auf MgJ_2 stimmenden Wert ergab; da nach N. W. Kondyrew¹⁷) die Leitfähig-

¹⁴) Bei Gegenwart von Wasser als Lösungsmittel müßte eine derartige Disproportionierung infolge vorausgehender Ionisation natürlich augenblicklich eintreten; deshalb hat ein Versuch von Kierzek (a. a. O., S. 1302), in dem die Organomagnesium-Verbindung in überschüssiges Wasser eingetragen wird, gar keine Beweiskraft.

¹⁵) Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 759 [1927]; Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 507 [1927].

¹⁶) vergl. indessen auch die voranstehende Mitteilung.

¹⁷) B. **58**, 463 [1925].

keit des Magnesiumdijodids in Äther nahezu Null ist, kann der gefundene niedrige Wert ganz sicher nicht durch elektrolytische Dissoziation erklärt werden.

Um seine Formel II zu stützen, formuliert A. P. Terentjew¹⁸⁾ sowohl die Bildung wie die üblichen Umsetzungen der Grignard-Verbindungen mit Hilfe der dimolekularen Formel; es muß betont werden, daß diese Ausführungen das in Frage stehende Problem in keiner Weise fördern, da alle Reaktionen auf Grund der Formel I sich zum mindesten ebensogut deuten lassen. Überhaupt können chemische Umsetzungen bei so veränderlichen Substanzen, wie dies die Organo-magnesium-Verbindungen sind, nur mit größter Vorsicht zur Konstitutions-Bestimmung verwendet werden.

P. Jolibois begründet seine Formel wesentlich mit dem Zerfall der Alkyl-magnesiumjodide beim Erhitzen auf hohe Temperaturen. Es ist indessen in der voranstehenden Abhandlung gezeigt worden, daß Alkyl-magnesiumjodide schon bei mäßigem Erhitzen eine Veränderung erleiden; ob diese etwa zu einer Verbindung III führt, oder ob sie sich in einem anderen Sinne vollzieht, müssen wir vorläufig unentschieden lassen. Jedenfalls aber kann man schon heute sagen, daß aus dem Verhalten der Alkyl-magnesium-Verbindungen bei 175° und darüber Rückschlüsse auf ihren Bau bei niederen Temperaturen nicht gezogen werden können.

Noch eine Überlegung ganz anderer Art muß gegen die Formel II oder III angeführt werden: Man sollte erwarten, daß derartige Verbindungen in Lösungen wenigstens zum geringen Teil in Magnesium-dialkyl und Magnesium-dihalogenid dissoziiert wären, das Äthyl-magnesiumchlorid also in Magnesiumdiäthyl und Magnesiumdichlorid. Diese Stoffe sind aber beide in Äther unlöslich und müßten ausfallen. Dadurch würde das Gleichgewicht gestört, die Dissoziation müßte also weiterschreiten und schließlich alles, oder jedenfalls fast alles, Äthyl-magnesiumchlorid zerfallen sein, was aber bekanntlich durchaus nicht der Fall ist.

Wir kommen zu dem Schluß, daß das gesamte Verhalten der Grignardschen Verbindungen nach wie vor am besten durch die von Casper und mir aufgestellte Formel I zum Ausdruck gebracht wird.

¹⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 81 [1926]. — An anderer Stelle (Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 226 [1927]) versucht Terentjew, die Bildung des 1.3-Diphenyl-1.3-dioxy-2-methyl-propans als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf Benzaldehyd mit Hilfe seiner komplizierten Formel zu erklären. Seine Deutung kommt darauf hinaus, daß zunächst entstandenes Phenyl-äthyl-carbinol in Form einer Magnesium-Verbindung sich mit Benzaldehyd kondensiert. Ein solcher Reaktionsverlauf widerspricht aber vielfacher Erfahrung. Sicher kondensiert sich zunächst Phenyl-äthyl-keton mit Benzaldehyd zu $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH(OH) \cdot C_6H_5] \cdot CH_3$, und das Oxyketon wird dann durch Brom-magnesium-benzylat zum Glykol reduziert.