

136. W. Schlenk und Wilh. Schlenk jun.: Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1929.)

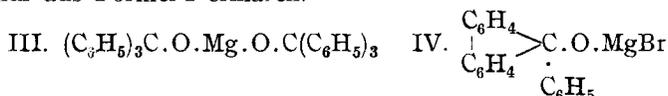
Bezüglich der Natur der Grignardschen Organomagnesiumverbindungen stehen sich zwei verschiedene Auffassungen gegenüber, deren Unterschied am einfachsten die beiden konkurrierenden Konstitutionsformeln:

I. $R \cdot Mg \cdot Hlg + n \text{ Mol. Äther}$ und

II. $(R)_2Mg, Mg(Hlg)_2 + x \text{ Mol. Äther}$

charakterisieren.

Wenn ein nicht unwichtiges und scheinbar einfaches Problem wie das der Konstitution der Organomagnesiumverbindungen trotz mancher Bemühungen im Laufe vieler Jahre ungelöst geblieben ist, so versprechen im allgemeinen nur neuartige experimentelle oder gedankliche Mittel eine endgültige Klärung. Wollte man z. B. hier, wie das in andern Fällen und zwar oft mit bestem Erfolg geschieht, die Entscheidung zwischen Formel I und II durch Feststellung der Natur von Umsetzungsprodukten der strittigen Objekte herbeiführen, so hinge das Resultat, zu dem man käme, ganz von der Wahl des Stoffes ab, mit welchem man die Grignardsche Lösung umsetzt. Drastisch zeigt sich dies z. B. beim Vergleich der Ergebnisse, die man erhält, wenn man „Phenyl-magnesiumbromid“ einerseits mit Benzophenon, andererseits mit Fluorenon reagieren läßt. Wir konstatierten, daß — unter gleichen Reaktions-Bedingungen — als wesentliches Reaktionsprodukt im ersten Fall die Magnesiumverbindung III, im zweiten Fall IV entsteht. Spricht ersteres Ergebnis für Formel II, so läßt sich letzteres zwanglos nur aus Formel I erklären.



Unser neuer experimenteller Behelf, mit dem wir das alte Problem in Angriff genommen haben, ist die Verwendung von Dioxan, dem Diäther des Glykols, $O(CH_2 \cdot CH_2)_2O$. Diese Verbindung hat die überraschende und für uns höchst wichtige Eigenschaft, aus jeder Grignardschen Lösung nicht nur alles vorhandene anorganische Magnesiumhalogenid, sondern auch die in der Lösung vorhandene halogen-haltige Organomagnesiumverbindung quantitativ zu fällen. Die Fällungen, Verbindungen mit Krystall-Dioxan, sind stets krystallin und deshalb leicht isolierbar. Der Stabilität des Äthers Dioxan entsprechend, sind die Krystallisate nicht etwa eigentliche Umsetzungsprodukte, welche die Natur der Organomagnesiumverbindungen ändern; denn die Fällungen gehen mit Stoffen, deren Reaktionsfähigkeit gegenüber Grignardschen Verbindungen bekannt ist, z. B. Säure-estern, Ketonen usw., genau dieselben Umsetzungen ein wie vorher.

Den ersten Erfolg brachten nun nicht etwa die Untersuchungen der mittels Dioxans erzeugten Fällungen, sondern diejenigen der ätherischen Filtrate. Es zeigte sich nämlich, daß in diesen Filtraten, von welchem

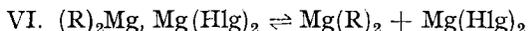
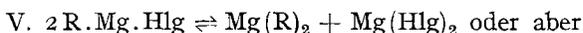
Alkyl- oder Arylhalogenid auch ausgegangen worden war, „reine“ Organomagnesiumverbindungen, also Magnesiumdialkyle bzw. -diaryle, gelöst enthalten waren. Es sind also in allen Grignardschen Lösungen, neben anderem Magnesiumorganischen, Verbindungen vom Typus $Mg(R)_2$ vorhanden.

Was die Dioxan-Fällungen anlangt, so war von vornherein darauf Bedacht zu nehmen, daß sie nicht einheitlich sein konnten. Einerseits ist es eine bekannte Tatsache, daß bei der Darstellung von Grignardschen Verbindungen das entstandene Organomagnesiumprodukt (in wechselndem Maß) mit noch unverändertem Kohlenwasserstoffhalogenid unter Bildung von Kohlenwasserstoff und Magnesiumhalogenid reagiert. Mußte aus diesem Grunde bereits die Dioxan-Fällung z. T. aus anorganischem Magnesiumhalogenid bestehen, so war ferner mit Sicherheit auf die Anwesenheit eines solchen deshalb zu schließen, weil bei der Bildung der Moleküle $Mg(R)_2$ die gleiche Anzahl von Molekülen $Mg(Hlg)_2$ entstehen muß.

Um aus der Zusammensetzung der mittels Dioxans erzeugten Fällungen irgendwelche sichere Schlüsse ziehen zu können, war es also notwendig, von reinen Lösungen aus krystallisierten Grignard-Verbindungen auszugehen. Dieser Forderung zu entsprechen, ermöglichte uns die Beobachtung, daß die meisten nicht allzu verdünnten Grignardschen Lösungen beim Abkühlen mit CO_2 -Aceton-Gemisch ihre „Grignardsche Verbindung“ groß krystallisiert als (schon bei Zimmer-Temperatur wieder schmelzende) Ätherate abscheiden. Durch wiederholtes Ausfrieren, Dekantieren und Lösen mit Äther kamen wir leicht zu Lösungen, welche frei waren von nicht zugehörigen Beimengungen und dementsprechend auch exakt auf jedes Atom Magnesium 1 Atom Halogen enthielten.

Werden solche reine Lösungen mit Dioxan gefällt, so enthalten die Filtrate in allen Fällen wiederum Magnesiumdialkyl bzw. -diaryl. Diese Verbindungen sind also unter diesen Umständen spontan aus in krystallisiertem Zustand einheitlichen Organomagnesiumhalogeniden nachgebildet. Die Dioxan-Fällungen enthalten dementsprechend stets zum Teil anorganische Magnesiumhalogenide, also Magnesium und Halogen im atomaren Verhältnis $Mg:Hlg < 1$.

War durch diese Beobachtung bereits das Vorliegen eines Gleichgewichtes:



äußerst wahrscheinlich gemacht, so wurde es noch strikt erwiesen durch die Ergebnisse, welche fraktionierte Fällungen mittels Dioxans lieferten, d. h. solchen, die durch sukzessives Zusetzen recht kleiner Mengen Dioxan erzeugt wurden. Stets war in der ersten Fällung das atomare Verhältnis von Magnesium zu Halogen merklich kleiner als bei der zweiten; es näherte sich bei den folgenden Fällungen von Stufe zu Stufe immer mehr dem Werte 1.

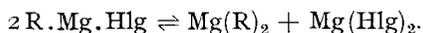
Bei der fraktionierten Fällung einer ätherischen Lösung von reinstem α -Naphthyl-magnesiumbromid z. B. ergaben sich — um aus der großen Zahl unserer derartigen Versuche einen einzelnen anzuführen — folgende Verhältniszahlen:

1. Fällung Mg : Br = 1 : 1.70,
2. „ Mg : Br = 1 : 1.60,
3. „ Mg : Br = 1 : 1.51,
4. „ Mg : Br = 1 : 1.

Nachdem diese wesentliche Erkenntnis gewonnen war, verblieb als letztes Problem noch die Frage, ob für die „gemischten“ Organomagnesiumverbindungen, die Grignard-Verbindungen im engeren Sinn, die Formel I oder die Formel II richtig ist.

Auf Grund einer einfachen Überlegung konnte auch diese Frage durch das Experiment entschieden werden. Ist Formel I richtig, entspricht also das herrschende Gleichgewicht einer Disproportionierung im Sinne von Gleichung V, so muß die Lage des Gleichgewichts von der Konzentration der Lösung unabhängig sein. Gilt Formel II, so haben wir es entsprechend Gleichung V mit einem Dissoziations-Gleichgewicht zu tun, bei welchem der Dissoziations-Grad, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, mit zunehmender Verdünnung steigt. Im letzteren Fall muß Dioxan also aus einer verdünnten Lösung ein Gemisch der Organomagnesiumhalogenverbindung mit mehr Magnesiumhalogenid fällen als aus einer konzentrierten; im ersteren Fall muß die Zusammensetzung des mit Dioxan gefällten Gemisches beider Halogenverbindungen von der Konzentration unabhängig sein. Der Versuch hat für Formel I entschieden, denn in der Tat waren die Fällungen aus einer konzentrierten Lösung von Äthyl-magnesiumjodid und einer solchen, welche durch vorausgehende Verdünnung auf das 8-fache Volumen erhalten war, praktisch identisch.

Zusammenfassend können wir also nunmehr auf Grund unserer eindeutigen Versuchs-Ergebnisse folgende Aussage machen: Die sog. Grignardschen Lösungen repräsentieren Gleichgewichte folgender Art:



Was die Rolle des Äthers bei der Bildung von Grignardschen Lösungen anlangt, so findet sie auf Grund obigen Ergebnisses eine einfache Deutung. Zum Zustandekommen einer Grignardschen Lösung muß das Magnesiummetall in Gegenwart eines Solvens reagieren, welches nicht nur die metallorganischen Verbindungen aufzulösen vermag, sondern auch für die anorganischen Magnesiumhalogenide ein gewisses Lösungsvermögen besitzt. Kohlenwasserstoffe sind deshalb ungeeignet, ebenso — obwohl es selbst ein Äther ist — das Dioxan. Daß Äther-Einlagerungsverbindungen, in unserem Fall z. B. vom Typus $R.Mg[C_4H_{10}O]Cl$, sich oft durch besonders gute Reaktionsfähigkeit auszeichnen, entspricht vielfacher Erfahrung. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Grignardsche Reaktion ist das Vorhandensein von Ätheraten aber vermutlich nicht.

Die Kenntnis der Existenz von Gleichgewichten in Grignard-Lösungen drängt vor allem drei Fragen auf:

1. Welches sind die Lagen der Gleichgewichte bei den einzelnen Grignard-Verbindungen?
2. Sind die reinen Organomagnesiumverbindungen oder die Organomagnesiumhalogenide die eigentlichen Träger der Grignardschen Synthesen?

3. Erfolgt die Einstellung der Gleichgewichte mit der Geschwindigkeit der Einstellung von Ionen-Gleichgewichten, d. h. unmeßbar rasch, oder handelt es sich um Zeitreaktionen?

Eine umfassende Beantwortung der ersten Frage erfordert ein größeres experimentelles Material, als uns heute schon zur Verfügung steht. Einiges Interessante können wir aber schon heute aussagen: Die Gleichgewichtslage hängt erwartungsgemäß ganz von der Natur der Kohlenwasserstoffhalogenide ab, aus denen die Grignardschen Lösungen erzeugt sind.

Für den Fall des Äthyl-magnesiumjodides ergab sich, daß die bei Zimmer-Temperatur erzeugte Dioxan-Fällung Magnesium und Jod im atomaren Verhältnis 1:1.4 enthielt. Dieser Wert entspricht der Zusammensetzung $6\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgJ} + 4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 4\text{MgJ}_2$. Vom gesamten Magnesium sind also in Lösung: 43% als Äthyl-magnesiumjodid, je 28.5% als Magnesiumdiäthyl bzw. Magnesiumjodid.

Beim Phenyl-magnesiumbromid ließen die Analysen-Resultate berechnen, daß die relative Zusammensetzung war: 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr} + 0.115$ Mol. $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 0.115$ Mol. MgBr_2 , oder in Prozenten: rund 81% Magnesium war vorhanden als Phenyl-magnesiumbromid, je 9.5% als Magnesiumdiphenyl und Magnesiumbromid.

Auf die zweite Frage gibt die eingangs mitgeteilte Beobachtung Antwort, nach welcher bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid-Lösung auf Benzophenon ein Carbinolat R.O.Mg.O.R, beim gleichen Versuch mit Fluorenon ein solches von der Formel R.O.Mg.Br leicht isolierbarer Bestandteil des Reaktionsgemisches ist. (Da wir uns auf die Untersuchung der bequem krystallisierbaren Bestandteile beschränkt haben, soll mit dieser Aussage keineswegs behauptet werden, daß nicht vielleicht auch beim Benzophenon eine Verbindung R.O.Mg.Br, beim Fluorenon ein halogen-freies Carbinolat entsteht.) Es zeigt sich somit deutlich, daß beide Arten von Organomagnesiumverbindungen reaktiv sind.

Bezüglich der Geschwindigkeit der Disproportionierung bei den Molekülen R.Mg.Hlg können wir sagen, daß es sich um Zeitreaktionen handelt. Denn als wir (zur Störung des Gleichgewichts) eine Äthyl-magnesiumjodid-Lösung mit ein wenig Dioxan versetzten, schnell filtrierten und vom Filtrat einen Teil sofort nach der Filtration, den anderen erst nach vielen Stunden mit Dioxan behandelten, war von diesen letzteren Fällungen die erste ärmer an MgBr_2 als die zweite. Bei einem mit Phenyl-magnesiumbromid ausgeführten, ganz analogen Versuch allerdings waren die beiden Fällungen in ihrer Zusammensetzung identisch, ein Zeichen, daß die kurze Zeit der ersten Filtration (etwa 10 Min.) ausgereicht hatte, das Gleichgewicht wieder einzustellen.

Es erscheint uns notwendig, noch einen weiteren Punkt zu klären. Magnesiumjodid-ätherat ist zwar in Äther ganz beträchtlich löslich; viel weniger aber sind die Ätherate von Magnesiumbromid und vollends von Magnesiumchlorid löslich. Unter diesen Umständen ist eigentlich zu erwarten, daß die Halogenide in Anbetracht der Mengen, in welchen sie auf Grund der von uns festgestellten Gleichgewichtslagen vorhanden sein müssen, sich bei der Darstellung halbwegs konzentrierter Grignardscher Lösungen einfach ausscheiden, was erfahrungsgemäß jedoch nicht der Fall ist. Zweifellos erklärt sich das so, daß die recht wenig krystallisationsfreudigen Ätherate der Magnesiumhalogenide sehr zur Bildung metastabiler übersättigter

Lösungen neigen¹⁾. Selbst das in Äther recht wenig lösliche Magnesiumchlorid macht, wie wir in einem Fall eindeutig feststellen konnten, darin keine Ausnahme. Eine aus 35 g Benzylchlorid in 150 ccm Äther hergestellte Grignard-Lösung blieb nämlich nach ihrer Filtration zwei Tage lang klar und schied erst dann (ohne Dioxan-Zusatz!) eine große Menge feiner Krystalle aus, die nach dem Resultat der Analyse zu fast zwei Dritteln aus Magnesiumchlorid-Ätherat bestanden.

Die Möglichkeit, mittels Dioxans aus Grignard-Lösungen die Halogenverbindungen quantitativ auszufällen, eröffnet natürlich auch einen Weg, nunmehr die bisher unbekannteren Ätherate der „reinen Organomagnesiumverbindungen“ [d. h. der Verbindungen vom Typus $Mg(R)_2$] zu isolieren und zu studieren. Diesbezügliche Resultate sollen später mitgeteilt werden.

Über die experimentelle Durchführung der Versuche, welche uns zu den in dieser Abhandlung wiedergegebenen Resultaten geführt haben, bemerken wir zum Schluß Folgendes: Obgleich die Organomagnesiumverbindungen nicht in dem Maße luftempfindlich sind wie die alkaliorganischen Körper, war es bei allen Versuchen, auf die wir im obigen Bezug genommen haben, notwendig, unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zu arbeiten. Wir bedienten uns dementsprechend bei unseren Arbeiten der Methodik, welche der eine von uns in Houben-Weyls Handbuch (2. Aufl., Bd. IV, S. 959ff.) für das Arbeiten auf dem Gebiet der alkaliorganischen Verbindungen empfohlen hat.

137. Kurt Hess: Bemerkungen zur 9. Mitteilung über Lignin und Cellulose von K. Freudenberg¹⁾.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

Bekanntlich ist neben anderen Fachgenossen auch K. Freudenberg in der letzten Zeit wieder für die Auffassung einer kettenförmigen Verknüpfung der Glucose-Reste durch Hauptvalenzen in der Cellulose eingetreten.

Dies soll einerseits durch die Darstellung einer in Wasser völlig unlöslichen Methyl-cellulose bewiesen sein, die von Freudenberg als der wahre, der natürlichen Cellulose entsprechende Methyläther aufgefaßt wird, während er die von H. Pichlmayr²⁾ und mir dargestellte, in Wasser dispergierbare und z. B. aus Chloroform-Alkohol krystallisierbare Methyl-cellulose für ein Polysaccharid hält, das also dann zu seiner Methyl-cellulose etwa im Verhältnis von Glucose zu Cellobiose stände. Ich habe darauf mit C. Trogus und H. Friese³⁾ zeigen können, daß die Freudenberg'schen

¹⁾ Nach Menschutkin gibt z. B. das Ätherat $MgBr_2 \cdot C_4H_{10}O$ in absol. Äther eine metastabile Lösung mit 17.9% Salzgehalt (Landolt-Börnstein, I, 733).

²⁾ B. 62, 383 [1929].

³⁾ A. 450, 29 [1926].

³⁾ A. 466, 80 [1928].