

harnstoff (mol. Menge) gegeben. Nach kurzem Erhitzen am Rückflußkühler scheiden sich beim Erkalten gelbrote Krystalle aus, die abgenutscht und durch Umlösen aus heißem Wasser in Form von goldgelben, feinen Nadeln vom Zers.-Pkt. 263^0 erhalten wurden. Ausbeute 9 g. Der Körper ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer dagegen in den beiden Lösungsmitteln im kalten Zustand.

Zur Analyse wurde im Toluol-Bade getrocknet.

0.1228 g Sbst.: 5.35 ccm N (18^0 , 731 mm). — 0.1764 g Sbst.: 0.0686 g BaSO₄.

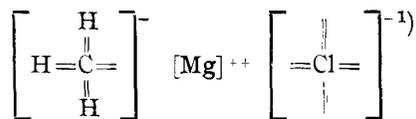
C₂₂H₂₂N₂SJ₂. Ber. N 4.66, S 5.33. Gef. N 4.41, S 5.34.

435. Hans Kleinfeller: Zur Konstitution des Acetylen-bis-magnesiumbromids.

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

(Eingegangen am 13. September 1929.)

Versucht man, für die Grignardschen Magnesiumverbindungen Elektronen-Formeln aufzustellen, so kommt man zwangsläufig zu der Annahme, daß in ihnen die Bindung nur polarer Art sein kann, z. B.:



Zwar haben W. Schlenk und W. Schlenk jun.²⁾ gezeigt, daß die aus Grignardschen Lösungen beim Abkühlen mit CO₂-Aceton-Gemisch auskrystallisierenden Stoffe sehr leicht schmelzende, schon bei Zimmer-Temperatur flüssige Substanzen darstellen, jedoch handelt es sich hierbei um die Ätherate der Grignard-Verbindungen; dagegen sind die „individuellen Alkylmagnesiumsalze“, die frei von Äther sind, in Übereinstimmung mit der oben angegebenen Formulierung feste, salzartige Produkte³⁾.

Das Acetylen-bis-magnesiumbromid (ebenso das Jodid) entsteht bei seiner Darstellung als in Äther unlösliches, stark lichtbrechendes, dickflüssiges Öl, welches frei von Äther ist. Daß die Substanz trotzdem flüssig ist, dokumentiert ihre Ausnahmestellung unter den übrigen Grignard-Verbindungen. Es liegt hier offenbar keine Ionen-Bindung, sondern unpolare Bindung — wenn auch vielleicht stark deformierte, unpolare Bindung — vor. Es ist anzunehmen, daß der Grund für die Zwischenstellung zwischen polarer und unpolare Bindung in diesem Fall in dem Vorhandensein der dreifachen Bindung zu suchen ist.

Während bei den äußerst leicht flüchtigen Zinkalkylverbindungen mit ihrer zweifellos unpolaren Natur die Aufstellung einer entsprechenden Elektronen-Formel dadurch vereinfacht wird, daß beim Zink die Möglichkeit eines Deformations-Effektes der M-Schale vorliegt, in der Weise, daß die fehlenden Elektronen infolge der Labilität dieser Schale aus ihr entnommen werden können, läßt sich bei der hier betrachteten Magnesiumverbindung

¹⁾ vergl. hierzu z. B. T. M. Lowry, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 905 [1924].

²⁾ B. **62**, 921 [1929].

³⁾ W. Tschelinzeff, B. **37**, 4538 [1904].

nicht analog verfahren. Hier muß die Zugehörigkeit von Elektronen zu mehr als zwei Atomen angenommen werden⁴⁾, so daß etwa folgendes Bild entsteht, in welchem jede Ellipse ein Elektronen-Paar symbolisiert:

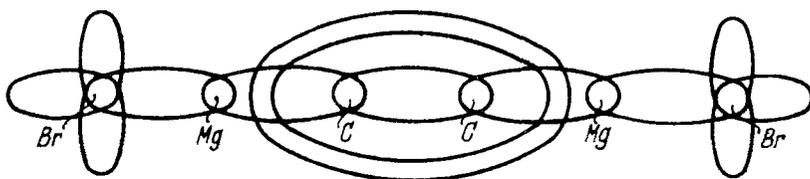
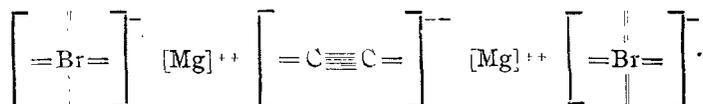


Fig. 1.

Die polare Formulierung des Acetylen-bis-magnesiumbromids wäre folgende:



Hiernach wäre die Substanz als ein Gemisch von Magnesiumbromid und Magnesiumcarbid aufzufassen; dies ist mit der Reaktionsfähigkeit des Stoffes gegenüber organischen Stoffen, wie Aziden⁵⁾ und Ketonen⁶⁾, nicht vereinbar.

Nun liegen im Falle der genannten Magnesiumverbindung die Verhältnisse so, daß ein Übergang von der flüssigen Substanz mit Atom-Bindung zu der Substanz gleicher Zusammensetzung mit Ionen-Bindung sehr leicht bewerkstelligt werden kann. Bleibt nämlich die flüssige Verbindung längere Zeit (3–4 Wochen) stehen, so wird sie, ohne daß sich sonst Veränderungen bemerkbar machen, krystallinisch fest. Sie schmilzt dann erst bei ganz hoher Temperatur und hat ihre ursprüngliche Fähigkeit, mit allen möglichen anorganischen und organischen Stoffen zu reagieren, verloren. Nur mit Wasser wird lebhaft Acetylen entwickelt, ein Zeichen dafür, daß das $\text{C}:\text{C}$ -Ion vorhanden ist. In der Valenzstrich-Schreibweise würde die geschilderte Umwandlung als Disproportionierung erscheinen: $\text{Br}.\text{Mg}.\text{C}:\text{C}.\text{Mg}.\text{Br} \rightarrow \text{MgBr}_2 + \text{MgC}_2$. Es wäre dies also ein Spezialfall der von W. Schlenk und W. Schlenk jun.⁷⁾ kürzlich für die Grignard-schen Lösungen aufgefundenen Gleichgewichte der Art: $2\text{R}.\text{MgHlg} \rightleftharpoons \text{MgHlg}_2 + \text{MgR}_2$ aufzufassen. Allen Anzeichen nach handelt es sich aber bei dem Gleichgewicht $\text{Br}.\text{Mg}.\text{C}:\text{C}.\text{Mg}.\text{Br} \rightleftharpoons \text{MgBr}_2 + \text{MgC}_2$ um einen extremen Fall, da es vollständig nach der rechten Seite der Gleichung verschoben ist. Diese Feststellung liefert einen Beitrag zu der von den genannten Autoren aufgeworfenen Frage 1 (S. 922). Zu der an der gleichen Stelle aufgeworfenen Frage 2 muß gesagt werden, daß im hier vorliegenden Fall eine Reaktivität der „reinen Organomagnesiumverbindung“ (MgC_2) nicht festgestellt werden konnte. Zur Frage 3 (S. 923) ist zu bemerken, daß bei der Grignard-Ver-

⁴⁾ Eine ähnliche Anschauung entwickeln E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 199 [1928], **179**, 309 [1928]; Helv. chim. Acta **12**, 225 [1929], und F. Ephraïm, Helv. chim. Acta **11**, 1094 [1928], für einige Borwasserstoffe.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **119**, 62 [1928].

⁶⁾ vergl. z. B. B. **62**, 1598 [1929].

⁷⁾ B. **62**, 922 [1929].

bindung des Acetylens die Einstellung des Gleichgewichts bei gewöhnlicher Temperatur offenbar Zeiten von erheblich höherer Größenordnung beansprucht, als die von W. Schlenk und W. Schlenk jun. untersuchten Fälle. Allerdings genügt Erwärmen auf 50°, um die Einstellung in wenigen Minuten herbeizuführen.

Es hat sich auch gezeigt, daß viele organische Halogenide, in welchen z. T. das Acetylen-bis-magnesiumbromid löslich ist, die Einstellung des Gleichgewichts katalytisch beschleunigen; so wird z. B. das Gleichgewicht bei Zimmer-Temperatur in folgenden Zeiten erreicht: bei Anwendung von Brom-benzol in einigen Stunden, von Äthylenbromid in etwa 20 Stdn.; von Allylbromid in etwa 1½ Tagen, von Bromoform in etwa 2 Tagen, von Acetylen-tetrachlorid in etwa 3 Tagen. Wendet man daher solche Halogenide als Lösungsmittel bei Reaktionen mit Acetylen-bis-magnesiumbromid an, so wird infolge der Bildung nicht reagierenden Magnesiumcarbids meist eine Verschlechterung der Ausbeuten an den Reaktionsprodukten, mitunter sogar ein völliges Unterbleiben der Reaktion, beobachtet. Vielleicht ist auch die von H. Wieland und H. Kloss gemachte Beobachtung⁸⁾, daß Acetylen-bis-magnesiumbromid sich nicht mit Triphenyl-chlor-äthan umsetzt, auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

436. W. Dilthey, W. Alfuß und Leonie Neuhaus: Assoziation und Farbe bei Methoxy-triphenylcarbeniumsalzen (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, X.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 4. Oktober 1929.)

Im vorigen Jahre haben J. Lifschitz und G. Girbes²⁾ die Beobachtung mitgeteilt, daß Mono-, Di- und Tri-*p*-methoxy-triphenylcarbeniumperchlorate, welche sich in Nitro-benzol bei Zimmer-Temperatur gelb bis orange lösen, beim Erhitzen bis zum Sieden des Lösungsmittels die Farbe ändern und dabei tief dunkelrote, fast schwarzrot erscheinende Lösungen geben. Um die Ursache dieser bemerkenswerten Erscheinung und eventuelle Zustands-Änderungen derartiger Salze in Lösung zu ermitteln, bestimmten sie bei allen drei genannten Salzen unter anderem das Molekulargewicht in Nitro-benzol auf kryoskopischem Wege und fanden es ungefähr zwischen 60 und 70% der theoretischen Werte, woraus sie auf nicht vollständige, aber doch weitgehende, elektrolytische Dissoziation in der Lösung schlossen, was mit den Leitfähigkeits-Messungen einigermaßen harmoniert. Bei einem dieser Salze, dem Tri-*p*-anisylcarbeniumperchlorat, ermittelten sie nun auch das Molekulargewicht nach der Siedemethode und fanden es zwischen 76 und 79% d. Th., also erheblich höher liegend als in der kalten Lösung. Sie zogen hieraus erstens den Schluß, daß in der Hitze eine Molekular-Assoziation stattfindet, und da gleichzeitig eine Farbvertiefung eintritt, erklären sie zweitens, es scheine kaum ein Zweifel daran

⁸⁾ A. 470, 204 [1929].

¹⁾ IX. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] 123, 235 [1929]; VIII. Mittel.: B. 62, 2078 [1929].

²⁾ J. Lifschitz und G. Girbes, B. 61, 1463 [1928].