

Konstitutions-Forschung in Widerspruch stehen, lassen sich dadurch charakterisieren, daß Unabhängigkeit der Vizinalwirkung benachbarter asymmetrischer C-Atome von der Konfiguration angenommen werden müßte, was in Gegensatz zu den erwähnten Feststellungen steht. Das Vorhandensein unmittelbar aneinander gereihter asymmetrischer C-Atome bei den Zuckern und deren Derivaten schließt eine strenge Anwendung der Superposition und eine strenge Berechnung der Drehungs-Beiträge einzelner C-Atome oder deren Substituenten aus. Fälle, welche bisher als Stütze des Superpositions-Prinzips in Anspruch genommen wurden, sind dadurch charakterisiert, daß Übereinstimmung von Drehungs-Differenzen festgestellt wird in solcher Weise, daß eine Konfigurations-Unabhängigkeit der Vizinalwirkung erst des übernächsten C-Atoms auf das hervorgehobene C-Atom nötig ist, um die Übereinstimmung zu gewährleisten. Damit ist eine eingreifende Beschränkung des Superpositions-Prinzips festgelegt, das auch in der beschränkten Fassung noch als Approximation zu betrachten ist. In seiner ursprünglichen Fassung ist es so ungenau und teilweise direkt unrichtig, daß man in Fällen von direkt benachbarten asymmetrischen Atomen besser auf eine Untersuchung der Vizinalwirkungen zurückgeht, die die stärkst absorbierenden Substituenten in ihren Nachbarn erfahren.

Ähnlich wie mit der Superposition steht es mit anderen Regeln, z. B. den Verschiebungsregeln, auf dem Gebiete der optischen Drehung. Sie haben meist nur in engen Grenzen Gültigkeit, können aber stets durch Zurückgehen auf die Vizinalwirkung und Zergliederung des Verschiebungs-Beitrages in Beiträge einzelner Substituenten auf ihre voraussichtliche Gültigkeit geprüft werden. In vielen und gerade in den wichtigsten Fällen werden Drehungsmessungen im Absorptionsgebiet der in Frage stehenden Substituenten hinzutreten müssen.

107. Wilh. Schlenk jun.: Über die Natur der Grignard-Lösungen.

(Eingegangen am 27. Januar 1930.)

Vor kurzem wurde gezeigt¹⁾, daß in den sog. Grignard-Lösungen stets Gleichgewichte zwischen Organo-magnesiumhalogeniden einerseits, reinen Organo-magnesiumverbindungen und Magnesiumhalogenid andererseits vorliegen, entsprechend dem Schema: $2R.MgHal \rightleftharpoons Mg(R)_2 + Mg(Hal)_2$. Solche Gleichgewichte stellen sich, wenn sie gestört worden sind, als Zeitreaktionen mit in manchen Fällen meßbar geringer Geschwindigkeit wieder ein. An den typischen Grignard-Reaktionen nehmen die Organo-magnesiumhalogenide ebenso wie die reinen Organo-magnesiumverbindungen teil.

Die große praktische Bedeutung der Organo-magnesiumverbindungen für die synthetische Chemie ließ es wünschenswert erscheinen, die am häufigsten verwendeten Grignard-Lösungen in Bezug auf die in ihnen vorhandenen Gleichgewichts-Lagen eingehender zu untersuchen, d. h. die Abhängigkeit der Gleichgewichte von der Natur der Halogene und der Kohlenwasserstoffreste festzustellen. Diese Versuche wurden mit Lösungen durchgeführt,

¹⁾ B. 62, 920 [1929].

welche aus krystallisierten Grignard-Verbindungen²⁾ hergestellt waren³⁾. Sie ergaben folgende Resultate:

Grignard-Lösung aus	Verteilung des Magnesiums auf die 3 Komponenten		
Methyljodid	87% CH ₃ .MgJ	6.5% Mg(CH ₃) ₂	6.5% MgJ ₂
Äthyljodid	43% C ₂ H ₅ .MgJ	28.5% Mg(C ₂ H ₅) ₂	28.5% MgJ ₂
Äthylbromid	41% C ₂ H ₅ .MgBr	29.5% Mg(C ₂ H ₅) ₂	29.5% MgBr ₂
Äthylchlorid	25% C ₂ H ₅ .MgCl	42.5% Mg(C ₂ H ₅) ₂	42.5% MgCl ₂
Propyljodid	24% C ₃ H ₇ .MgJ	38% Mg(C ₃ H ₇) ₂	38% MgJ ₂
Propylbromid	24% C ₃ H ₇ .MgBr	38% Mg(C ₃ H ₇) ₂	38% MgBr ₂
Propylchlorid	17% C ₃ H ₇ .MgCl	41.5% Mg(C ₃ H ₇) ₂	41.5% MgCl ₂
Phenyljodid	38% C ₆ H ₅ .MgJ	31% Mg(C ₆ H ₅) ₂	31% MgJ ₂
Phenylbromid ⁴⁾	30% C ₆ H ₅ .MgBr	35% Mg(C ₆ H ₅) ₂	35% MgBr ₂

Vergleicht man die Ergebnisse bei den Lösungen aus Jodmethyl-, -äthyl- und -propyl-, sowie aus Bromäthyl- und -propyl-, so erkennt man, daß mit Wachsen des Kohlenwasserstoffrestes der Gehalt an Magnesiumdialkyl und Magnesiumhalogenid steigt. Fast gleichgültig für die Lage der Gleichgewichte ist es dagegen in diesen Fällen, ob Jodide oder Bromide vorliegen.

Bei den Chloriden ist der Prozentgehalt an Magnesiumdialkyl und -halogenid besonders hoch. Indessen spiegeln in diesen Fällen die angegebenen Werte nur den momentanen Zustand der Lösungen beim Zeitpunkt der Untersuchung, nicht den endgültigen Gleichgewichts-Zustand, wieder.

Nach einigem Stehen pflegt sich nämlich Magnesiumchlorid auszuschcheiden⁵⁾, während sich die Lösung selbst entsprechend an Magnesiumdialkyl anreichert. Die Ausscheidung der einen Gleichgewichts-Komponente führt natürlich zur weiteren Disproportionierung von Alkyl-magnesiumchlorid-Molekülen, bis sich die Flüssigkeit von der Menge Magnesiumchlorid befreit hat, die über ihr Lösungsvermögen hinaus vorhanden ist bzw. durch Disproportionierung gebildet werden kann. Der geringen Löslichkeit entsprechend, krystallisiert bei genügend langer Versuchsdauer eine recht erhebliche Menge Magnesiumchlorid aus, und die Grignard-Lösung reichert sich stark an Magnesiumdialkyl an. Unbegreiflich scheint nur die Langsamkeit, mit der sich dieser Vorgang abspielt: so konnte der Prozeß zum Beispiel an einer Benzyl-magnesiumchlorid-Lösung viele Monate hindurch verfolgt werden, bis nach $\frac{3}{4}$ Jahren die Lösung schließlich 76% des ursprünglich vorhandenen Chlors in Form von Magnesiumchlorid ausgeschieden hatte. Die Lösung selbst enthielt dementsprechend fast nur mehr Magnesiumdibenzyl.

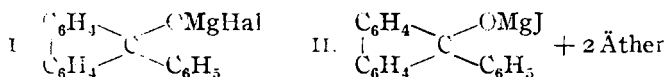
²⁾ vergl. B. 62, 921 [1929].

³⁾ Das Wesentliche über die Untersuchungs-Methode findet sich in den B. 62, 921—923 [1929]. Die Wiedergabe der gesamten Versuchs- und Analysen-Daten in extenso erscheint an dieser Stelle wegen des Umfanges unangebracht. Die genaue Wiedergabe findet sich in der Dissertation Wilh. Schlenk, Techn. Hochschule, Berlin 1929, S. 22—38.

⁴⁾ Die in den B. 62, 923 [1929] befindliche Angabe ist irrtümlich.

⁵⁾ Sicherlich sind derartige Magnesiumchlorid-Ausscheidungen auch schon von anderen beobachtet worden, wohl aber immer auf die Reaktion: $R.MgCl + R.Cl \rightarrow R.R + MgCl_2$ zurückgeführt worden.

Erwähnenswert scheint schließlich noch ein Versuch, der die Einstellung eines Gleichgewichtes in Grignard-Lösungen $2R.Mg.Hal \rightleftharpoons Mg(R)_2 + MgHal_2$ in anderer Weise bestätigt. Er gründet sich auf folgende Überlegung: Disproportioniert sich einerseits eine ätherische Phenyl-magnesium-halogenid-Lösung zu Magnesiumdiphenyl und Magnesiumhalogenid bis zur Erreichung eines Gleichgewichts-Zustandes (wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben), so muß sich dieses Gleichgewicht umgekehrt auch dann einstellen, wenn Lösungen von Magnesiumdiphenyl und Magnesiumhalogenid miteinander gemischt werden. Das hierbei entstehende Phenyl-magnesiumhalogenid kann besonders leicht nachgewiesen werden, denn es bildet mit Fluorenon ein vorzüglich krystallisierendes Kondensationsprodukt der Formel I, das bereits beschrieben ist⁶⁾.



Das in diesem Sinne ausgeführte Experiment gelang: eine ätherische Lösung äquimolekularer Mengen Magnesiumdiphenyl⁷⁾ und Magnesiumjodid ließ, nach einiger Zeit mit Fluorenon versetzt, als Kondensationsprodukt die Verbindung II auskrystallisieren.

108. Wilh. Schlenk jun.: Magnesiumdialkyle und Magnesiumdiaryle.

(Eingegangen am 27. Januar 1931.)

Der Umstand, daß in Grignard-Lösungen beträchtliche Mengen von Magnesiumdialkyl bzw. -diaryl vorhanden sind, stand im Widerspruch zu den Angaben, welche über die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse von Fleck¹⁾ und von Löhr²⁾ gemacht wurden. Beide Autoren erhitzen Quecksilberdiphenyl bzw. -diäthyl mit Magnesium in Bombenrohr mehrere Stunden auf Temperaturen zwischen 100° und 200° und erhielten als Reaktionsprodukte graue, amorphe, in Äther unlösliche Substanzen, die sie für die Organo-magnesiumverbindungen $Mg(R)_2$ hielten.

Wäre nun $Mg(R)_2$ tatsächlich in Äther unlöslich, so müßte es sich aus Grignard-Lösungen ausscheiden und dadurch, dem Massenwirkungs-Gesetz entsprechend, sukzessive Disproportionierung aller vorhandenen $R.Mg.Hal$ -Moleküle zu $Mg(R)_2$ und $Mg(Hal)_2$ herbeiführen. Wegen dieses Widerspruches schien es wichtig, die Behauptung, daß Diäthylmagnesium und Diphenylmagnesium in Äther unlöslich seien, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dabei zeigte es sich, daß Fleck und Löhr offenbar andere Produkte in Händen gehabt haben müssen, zum mindesten, daß sie nicht reine Substanzen vor sich hatten. Magnesiumdiphenyl und ebenso Magnesiumdiäthyl sind nämlich in Äther glatt und in jedem Mengenverhältnis löslich, wie ich leicht feststellen konnte. Es gelang mir nämlich, durch Einwirkung von

⁶⁾ B. 62, 920 [1929].

⁷⁾ vergl. die folgende Mitteilung „Magnesiumdialkyle und Magnesiumdiaryle“.

¹⁾ A. 276, 138.

²⁾ A. 261, 79.