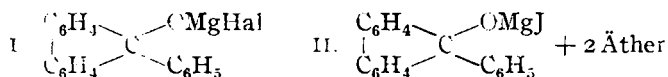


Erwähnenswert scheint schließlich noch ein Versuch, der die Einstellung eines Gleichgewichtes in Grignard-Lösungen $2R.Mg.Hal \rightleftharpoons Mg(R)_2 + MgHal_2$ in anderer Weise bestätigt. Er gründet sich auf folgende Überlegung: Disproportioniert sich einerseits eine ätherische Phenyl-magnesium-halogenid-Lösung 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.

metallischem Magnesium³⁾ auf ätherische Lösungen von Quecksilberdiphenyl und -diäthyl in langsamer, aber glatter Umsetzung ätherische Diphenyl- und Diäthyl-magnesium-Lösungen zu erhalten: $\text{Mg} + \text{Hg}(\text{R})_2 = \text{Mg}(\text{R})_2 + \text{Hg}$. Durch Ausfrieren aus konz. Lösungen konnten beide Verbindungen großkristallin als Ätherate erhalten werden, die bei Zimmer-Temperatur wieder schmelzen, bei weiterer Temperatur-Erhöhung den Krystall-Äther abgeben und dann feste Substanzen vorstellen, die sich bei Zugabe von Äther sofort wieder aufzulösen vermögen.

In Bezug auf Reaktionsfähigkeit zeigen sich die Magnesiumdialkyle naturgemäß den Grignard-Verbindungen sehr ähnlich; es ist bereits mitgeteilt⁴⁾, daß in „Grignardschen Lösungen“, die mit Ketonen oder Aldehyden umgesetzt werden, neben den halogen-haltigen Kondensationsverbindungen $(\text{R})_3\text{C.O.MgHal}$ auch Verbindungen vom Typ $(\text{R})_3\text{C.O.Mg.O.C}(\text{R})_3$ auftreten, die ihre Entstehung zweifellos den „rein organischen“ Magnesiumverbindungen $\text{Mg}(\text{R})_2$ zu danken haben und bei der Hydrolyse die gleichen Alkohole liefern, wie die aus den Grignard-Molekülen R.MgHal entstandenen Kondensationsprodukte $(\text{R})_3\text{C.O.MgHal}$.

Ammoniak reagiert mit Magnesiumdialkylen nach der Gleichung: $2\text{NH}_3 + \text{Mg}(\text{R})_2 = 2\text{R.H} + \text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ unter Bildung von Magnesiumdiamid, einer äußerst luft-empfindlichen Verbindung, die den aus Grignard-Verbindungen erhältlichen Magnesyaminen, $\text{NH}_2.\text{MgHal}$, entspricht.

Anilin liefert ein gleichartiges Magnesiumdianilid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.Mg.NH.C}_6\text{H}_5$.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Magnesiumdiphenyl durch Schütteln von Mg mit $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in Benzol: Das äußere Bild des Reaktionsverlaufes ist je nach der Beschaffenheit des Magnesiums verschieden. Zuweilen scheidet sich das Quecksilber als feiner Schlamm ab, so daß die Reaktionsflüssigkeit bis zu 14 Tagen stehen bleiben oder zentrifugiert werden muß, wenn man eine völlig klare Lösung erhalten will. Manchmal amalgamiert sich jedoch das Magnesium so vollständig mit dem Quecksilber, daß die Lösung völlig klar bleibt und sofort filtriert werden kann. In allen Fällen waren dabei Kahlbaumsche Mg-Späne nach Grignard (jedoch aus verschiedenen Lieferungen stammend) zur Verwendung gekommen. Auch Magnesiumband, direkt vorher mit Sandpapier abgerieben, erwies sich als brauchbar. Reaktions-beschleunigend scheint eine Spur von HgCl_2 oder $\text{C}_6\text{H}_5.\text{HgBr}$ zu wirken.

Beispiel: 8 g $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurden in 100 ccm Äther mit ca. 8 g Magnesiumspänen im Stickstoffrohr⁵⁾ geschüttelt. Nach einem Tag war die Hg-Ausscheidung bereits deutlich sichtbar. Nach 8 Tagen wurde das Schütteln unterbrochen, absetzen gelassen und dekantiert. Titration und Überschlags-Rechnung ergaben, daß fast alles Quecksilber durch Mg ersetzt sein mußte. Nach 5-tägigem weiteren Schütteln war die Umsetzung quantitativ zu Ende verlaufen. — 20 ccm der Lösung wurden mit Benzophenon behandelt und zu Triphenyl-carbinol umgesetzt, das als solches durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Die übrige Lösung wurde unter Erwärmung und Durchleitung eines kräftigen Stickstoffstromes auf ein geringes Volumen eingedampft. Im CO_2 -Aceton-Kältebad

³⁾ Mit Kupfer, Calcium, Aluminium traten Quecksilberdiphenyl und -diäthyl unter gleichen Versuchs-Bedingungen nicht in Reaktion.

⁴⁾ B. 62, 920 [1929].

⁵⁾ beschrieben Houben-Weyl, Die Methoden d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. IV, S. 960.

erfolgte Krystallisation; bei Zimmer-Temperatur schmolzen die Krystalle indessen wieder. Nunmehr wurde die zähe Flüssigkeit nochmals 1 Stde. bei 100° getrocknet; daraufhin erstarrte sie im Eisschrank zu einer spröden, gelben Masse, die jetzt auch bei Zimmer-Temperatur nicht mehr schmolz. Die Substanz reagiert bei kurzem Stehen an der Luft nicht merklich, mit Wasser dagegen äußerst heftig bis zum Erglühen. Beim Übergießen mit Äther konnte vorübergehend eine weiße Fällung beobachtet werden, die sich jedoch in weiterem Äther sofort wieder löste⁶⁾.

Die Darstellung von Magnesiumdiäthyl geschah mit äquivalenten Mengen ganz entsprechend wie die von Magnesiumdiphenyl. Die schließlich auf $\frac{1}{8}$ des Volumens eingedampfte Lösung krystallisierte im Eisschrank in großen Blättchen und Stäbchen. Diese wurden mit sehr wenig eiskaltem Äther gewaschen, dann auf Zimmer-Temperatur gebracht, wobei sie schmolzen. Zuletzt wurde im Stickstoffstrom getrocknet.

0.2744 g Sbst.: 0.1837 g $Mg_2P_2O_7$.
(C_2H_5)₂Mg + 1 Äther. Ber. Mg 15.3. Gef. Mg 14.0.

Das Ätherat ist bei Zimmer-Temperatur eine Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet, mit Wasser explosions-artig reagiert, bei wenig erhöhter Temperatur schon Krystall-Äther verliert und dann zu einer krystallinen Substanz wird. Auch diese feste Substanz entzündet sich an der Luft. In Äther äußerst leicht löslich.

Darstellung von Magnesiumdiamid: Unter Kühlung wurde sorgfältig getrocknetes Ammoniak in die aus 7.5 g $Hg(C_2H_5)_2$ dargestellte, klare Lösung von Magnesiumdiäthyl eingeleitet. Hierbei schied sich ein feiner, weißer Niederschlag ab. Die mit NH_3 gesättigte Lösung blieb noch einige Stunden unter mäßigem Ammoniak-Druck stehen und wurde dann abfiltriert. Der pulverige Niederschlag wurde dadurch möglichst von anhaftendem Äther befreit, daß das von Stickstoff durchströmte Glasfilter in ein milde geheiztes, elektrisches Wärmekissen gepackt wurde.

0.1717, 0.1205 g Sbst.: 0.3133, 0.2182 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.0398, 0.0915, 0.0727 g Sbst.: 13.2, 30.3, 23.9 ccm n_{10} -HCl (NH_3 -Titrat.).

$Mg(NH_2)_2$. Ber. N 50.0, Mg 42.86. Gef. N 46.2, 46.24, 46.03, Mg 39.85, 39.54 (Mg: N = 1:2).

Versuche, die Substanz völlig von anhaftendem Äther zu befreien, gelangen nicht, weil bei stärkerer Temperatur-Erhöhung Zersetzung erfolgte. Gegen Luft und Feuchtigkeit ist das Magnesiumdiamid äußerst empfindlich; stäubt man z. B. etwas von dem Pulver an die Luft, so zeigt sich ein hell leuchtender Feuerregen. Mit Wasser erfolgt äußerst heftige Reaktion.

Darstellung von Magnesiumdianilid: 0.02 Mol Anilin wurde in die ätherische Lösung von 0.03 Mol Magnesiumdiphenyl eingetragen. Unter geringer Erwärmung bildete sich ein dicker, weißer Niederschlag: $C_6H_5.NH.Mg.C_6H_5$.

0.2422 g Sbst.: 0.1136 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4896 g Sbst.: 41.5 ccm n_{10} -HCl (N-Bestimm. nach Kjeldahl).
($C_6H_5.NH$)₂Mg. Ber. Mg 11.5, N 13.4. Gef. Mg 10.25, N 11.88 (Mg: N = 1:2).

⁶⁾ Dieser Versuch, sowie ausnahmslos die folgenden, wurde unter extra gereinigtem Stickstoff und bei peinlichem Ausschließen von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt, der Arbeitsmethodik entsprechend, die in Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. IV, S. 959 u. ff. beschrieben ist.

Daß die gefundenen Prozentzahlen hinter den berechneten zurückbleiben, ist auch hier darauf zurückzuführen, daß der Niederschlag nicht vollkommen getrocknet werden konnte.

Umsetzung des Magnesiumdianilides mit Benzoesäure-äthylester lieferte in theoretischer Ausbeute Benzanilid.

109. Wilh. Schlenk jun.:

Die Darstellung äther-freier Organo-magnesiumhalogenide.

(Eingegangen am 27. Januar 1931).

Grignardsche Verbindungen werden bekanntlich fast ausschließlich in Gegenwart von Äther hergestellt. Nur wenige Lösungsmittel werden in der Literatur als einigermaßen befähigt bezeichnet, den Äthyläther zu ersetzen: so Alkylthioäther, Diäthylselenid, Dimethyltellurid; ferner tertiäre Basen, wie Dimethyl-anilin, Pyridin, Chinolin. Das Charakteristische all dieser Verbindungen ist die Eigenschaft, mit den Magnesiumverbindungen Komplexe zu bilden. Bezüglich der Konstitution dieser Additionsverbindungen gehen die Meinungen auseinander; einhellig wird nur die Anschauung vertreten, daß die betreffenden Lösungsmittel-Moleküle gewissermaßen integrierende Bestandteile der Grignard-Verbindungen seien¹⁾, oder daß sie zum mindesten als Katalysatoren zur Entstehung der Organo-magnesiumverbindungen unumgänglich nötig seien²⁾. In der Tat sind bis jetzt definierte Organo-magnesiumverbindungen noch nicht unter Ausschluß solcher Solvenzien, welche zu Komplexbildung befähigen, dargestellt worden³⁾.

In diesem Zusammenhang scheint mir die Beobachtung einiges Interesse zu bieten, daß Organo-magnesiumhalogenide unter den einfachsten Versuchs-Bedingungen bei Zimmer-Temperatur auch in einem Lösungsmittel von ganz anderer Molekularstruktur ohne Zugabe von Katalysatoren obiger Art, nämlich in reinem Benzol, hergestellt werden können. Es ist bei der Darstellung nur erforderlich, daß das sich bildende Alkyl-magnesiumhalogenid, welches in Benzol völlig unlöslich ist, von der Oberfläche des Magnesiums weggeführt wird, damit dieses weiterreagieren kann. Dies ist am einfachsten durch Schütteln zu erreichen. In manchen Fällen ist die Reaktion des Alkylhalogenides mit dem Magnesium schon nach wenigen Tagen bei Zimmer-Temperatur beendet, und zwar verläuft sie im wesentlichen im Sinn der Gleichung $R.Hal + Mg = R.Mg.Hal$; in einem je nach Umständen wechselnden Maße findet auch, der Wurtzschen Reaktion entsprechend, Kohlenwasserstoff-Bildung statt: $2 R.Hal + Mg = R.R + MgHal_2$.

Die Fähigkeit der Kohlenwasserstoffhalogenide, in Benzol mit Magnesium zu reagieren, ist sowohl von der Natur des Halogens als von der Art des Kohlenwasserstoffradikals abhängig. Relativ am leichtesten treten in Reaktion die Jodide, weniger leicht Bromide und Chloride — eine Tatsache, die nach den Erfahrungen mit den üblichen Grignard-Lösungen nicht überrascht.

¹⁾ z. B. Stadnikoff, Journ. prakt. Chem. [2] 88, 1 [1913].

²⁾ z. B. Tschelinzew, Journ. prakt. Chem. [2] 89, 86 [1914].

³⁾ Nur vereinzelt ist die Anschauung geäußert worden, daß der Äther bei der Bildung von Grignard-Verbindungen lediglich die Rolle eines Solvens spiele; z. B. von E. Krause in K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorgan. Chem., 6. Aufl., S. 700.