

ROBERT WERNER

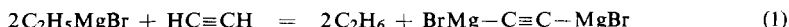
**Zur Kenntnis des Acetylen-dimagnesium-dibromides**

Aus dem Research Institute of Temple University, Philadelphia

(Eingegangen am 6. November 1957)

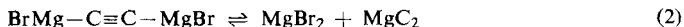
Die analytische Untersuchung des als ätherfreies Öl beschriebenen Acetylen-dimagnesium-dibromides (gleiches gilt für das -dijodid) zeigt, daß auch diese durch ihre Schwerlöslichkeit in Äther sich auszeichnende Grignard-Verbindung als Ätherat erhalten wird. Ein auch bei wechselnden Darstellungsbedingungen stets gefundener Gehalt an Äthylmagnesiumbromid liefert eine schlüssige Erklärung für unerwünschte Seitenreaktionen bei der Verwendung von  $\text{BrMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$  zur Synthese polymerer Derivate.

Die erstmals von JOTSITSCH<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogenid mit Acetylen gemäß



dargestellten Acetylen-dimagnesium-dihalogenide reagieren mit vielen organischen und anorganischen Verbindungen und haben bezüglich ihrer Verwendung zu verschiedenartigsten Synthesen sowohl rein organischer Verbindungen<sup>2)</sup> als auch metallorganischer Derivate<sup>3, 4)</sup> vielfältige Beachtung gefunden.

Die durch die bifunktionelle Natur des Acetylens bedingte Sonderstellung des Acetylen-dimagnesium-dibromids (bzw. jodids) unter den übrigen Grignard-Verbindungen zeigt sich einmal darin, daß das bekannte Gleichgewicht<sup>5)</sup> zwischen Organomagnesium-halogeniden einerseits und Magnesium-dialkylen und Magnesium-dihalogenid andererseits in diesem Falle weitgehend nach der rechten Seite der Gleichung



verschoben ist, wobei die Einstellungsgeschwindigkeit dieses Gleichgewichtes von der Art des statt Äther verwendeten Lösungsmittels abhängt<sup>6)</sup>.

Zum anderen weichen die Eigenschaften der Acetylen-dimagnesium-dihalogenide von denen anderer Grignard-Verbindungen besonders dadurch ab, daß sie beim Einleiten reinen getrockneten Acetylens in eine kräftig gerührte ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid (bzw. -jodid) sich schließlich als in Äther weitgehend unlösliche, stark lichtbrechende, dickflüssige Öle abscheiden, welche meist bräunliche Färbung zeigen, jedoch bei sauberem Arbeiten klar und fast farblos erhalten werden können.

<sup>1)</sup> G. J. JOTSITSCH, J. russ. physik.-chem. Ges. **34**, 242 [1902]; Bull. Soc. chim. France [3] **28**, 922 [1902]; [3] **30**, 210 [1903].

<sup>2)</sup> Siehe u. a. R. A. RAPHAEL, „Acetylenic Compounds in Organic Synthesis“, Academic Press, New York 1955.

<sup>3)</sup> E. DE MAHLER, Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 1071 [1921].

<sup>4)</sup> a) C. BEERMANN und H. HARTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 20 [1954]; b) H. HARTMANN, C. BEERMANN und H. CZEMPIK, ebenda **287**, 261 [1956]; c) K. H. BIRR, Dissertat. Techn. Hochschule Braunschweig 1957.

<sup>5)</sup> Siehe W. SCHLENK und W. SCHLENK jr., Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 920 [1929]; W. SCHLENK jr., ebenda **64**, 734 [1931].

<sup>6)</sup> H. KLEINFELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2736 [1929].

KLEINFELLER beschrieb nun dieses Öl als *ätherfrei*<sup>6)</sup>. Trotz der bekannten Tatsache, daß alle Alkyl- und Aryl-magnesium-halogenide sowohl bei ihrer Darstellung in Äthyläther als auch bei Verwendung anderer Solvenzien mit freiem Elektronenpaar am Heteroatom in Lösung als Ätherate (bzw. Komplexverbindungen) vorliegen und auch, z. B. durch Abkühlung, aus der Lösung als solche erhalten werden können, wurde diese ungewöhnliche Feststellung bemerkenswerterweise hingenommen, ohne daß die experimentelle Erhärtung dieses überraschenden Befundes erbracht worden war<sup>7)</sup>.

Das Magnesium zeigt, sowohl in seinen Organohalogeniden als auch in seinen Dihalogeniden, eine durchweg ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Komplexverbindungen nicht nur mit Sauerstoffäthern, sondern auch mit einer Vielzahl anderer nucleophiler Verbindungen wie Äthylenoxyd, Thioäther, Alkyl-selenide und -telluride, tertiäre Amine usw.<sup>8)</sup>. Das mögliche Vorliegen von gegenüber den nur 1 g-Atom Mg pro Mol enthaltenden Organo-magnesium-halogeniden etwas verschiedenen Bindungsverhältnissen in den Acetylen-bis-magnesiumhalogeniden reicht keinesfalls zur Begründung eines bezüglich der Neigung zur Stabilisierung durch Komplexbildung gänzlich abweichenden Verhaltens aus; eine analytische Untersuchung des die jeweiligen Acetylen-dimagnesium-dihalogenide enthaltenden schweren Öles erschien daher als überaus wünschenswert.

In der Tat zeigte es sich, daß das durch längeres Stehen im Scheidetrichter vom überstehenden Äther getrennte Öl stets etwa zwei Mol Diäthyläther pro g-Atom Magnesium enthielt, der zum größten Teil bei 25°/1 Torr entfernt werden konnte. Bei unverzüglichem Digerieren des hinterbleibenden festen, farblosen Rückstandes mit absolutem Äther erfolgt in somit reversibler Weise die Wiederbildung des viskosen Öles, das nunmehr ebenfalls als Ätherat des Acetylen-dimagnesium-dibromides formuliert werden kann. Bei längerem Aufbewahren der nahezu ätherfreien Festsubstanz bei Zimmertemperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der Gl. (2) naturgemäß derart, daß nunmehr nur noch das bei dieser Temperatur flüssige Ätherat des  $MgBr_2$  gebildet werden kann<sup>9)</sup>, während das Magnesiumcarbid unlöslich ist; das erwähnte Gleichgewicht ist also nicht mehr reversibel. Diese Folgerung steht in Übereinstimmung mit dem beobachteten Sinken des Äthergehaltes der Öle bei längerem Stehenlassen. Das Acetylen-dimagnesium-dijodid unterscheidet sich vom Bromid durch größere Dichte und Haltbarkeit sowie höheren Gehalt der überaus viskosen schweren Phase an Äther und  $MgJ_2$ .

Zur Darstellung reinsten Magnesiumcarbides ist die Methode der Spaltung von Acetylen-dimagnesium-dihalogenid und anschließender Extraktion des ätherlöslichen Magnesium-dihalogenides nicht brauchbar. Das entstehende  $MgC_2$  erwies sich in keinem Falle als rein. Vielmehr zeigte die Analyse der bei der hydrolytischen Zersetzung des festen Rückstandes entbundenen Gase, daß stets, auch bei erheblicher

<sup>7)</sup> Siehe auch E. KRAUSE und A. VON GROSSE, „Die Chemie der metallorganischen Verbindungen“, S. 42, BORNTRAEGER, Berlin 1937.

<sup>8)</sup> F. HEIN, „Chemische Koordinationslehre“, S. 419ff., S. Hirzel, Leipzig 1950.

<sup>9)</sup> A. SEIDELL, „Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds“, S. 936, D. van Nostrand Co., New York 1940, Vol. I.

Variation von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, ein Anteil von nicht völlig umgesetztem Äthylmagnesiumhalogenid in dem abgeschiedenen Öl enthalten war, dessen Entfernung durch Behandlung des Öles mit frischem Äther nicht gelang und das bei der Zersetzung Äthan liefert.

Dieser Befund erklärt das Auftreten unerwünschter Seitenreaktionen bei der Umsetzung von Acetylen-dimagnesium-dibromid (oder -jodid) mit verschiedenen Metall- und Nichtmetallhalogeniden. Dabei ist natürlich die Anwesenheit von  $C_2H_5MgBr$  weniger störend, wenn, wie z. B. bei der zum benzollöslichen monomeren Bis-[diphenyl-phosphor]-acetylen führenden Reaktion von Diphenyl-phosphorchlorid mit Acetylen-dimagnesium-dibromid<sup>4b)</sup>, das entstehende gleichfalls monomere  $C_2H_5$ -haltige Produkt der Nebenreaktion durch Umkristallisieren abgetrennt werden kann. Andererseits liefert die Umsetzung von Halogeniden der Elemente der 3.—5. Hauptgruppe, welche mehr als ein reaktionsfähiges Halogenatom besitzen, naturgemäß vernetzte Polymere, die außer den  $-C\equiv C$ -Brücken auch noch  $C_2H_5$ -Gruppen enthalten.

Dies ist einer der Gründe, warum das überaus interessierende Phosphorcarbid  $[P_2C_6]_n$  bisher nicht auf dem Wege der Umsetzung von Phosphortribromid mit Acetylen-dimagnesium-dibromid dargestellt werden konnte. Am hiesigen Institut durchgeführte Arbeiten mit dem Ziel, diese von DE MAHLER<sup>3, 10)</sup> erstmals beschriebene Verbindung rein zu erhalten, zeigten, daß in Übereinstimmung mit den kürzlich von HARTMANN und Mitarbb. veröffentlichten Ergebnissen<sup>4b)</sup> stets uneinheitliche Produkte erhalten werden. Deren Analyse ergab in allen Fällen ein nahezu konstantes Atom-Verhältnis von  $P:C = 1:3$ , jedoch schwankten je nach Darstellungsbedingung und Art der Aufarbeitung des  $MgBr_2$ -haltigen Reaktionsproduktes die Werte beträchtlich; es wurden gefunden: C 30—43%; H 3.6—6%; P 24—32%; Br 3—26%. Der aus der Gesamtanalyse indirekt ersichtliche Sauerstoffgehalt ist schwankend und steigt in dem Ausmaß, wie das Halogen durch Kochen des Produktes mit Wasser hydrolytisch abgespalten wird.

Ganz analog führt die Reaktion von Acetylen-dimagnesium-dibromid mit Kohlenstofftetrabromid nicht zum möglicherweise zu erwartenden polymeren Kohlenstoffcarbid, sondern zu einer noch wasserstoffhaltigen braunen Substanz, deren IR-Spektrum zwar deutlich das Vorliegen von  $-C\equiv C$ -Bindungen zeigt, die aber nur 50 bis 60% C neben Brom und Sauerstoff enthält.

Da Bortribromid mit Äther reagiert<sup>11)</sup>, erfolgte dessen Umsetzung mit einer Suspension von frisch gefälltem und ätherfrei gewaschenem  $BrMg-C\equiv C-MgBr$  in Petroläther; während jedoch über die Synthese monomerer Bis-[dialkyl-bor]-acetylene kürzlich berichtet werden konnte<sup>4c)</sup>, erwies sich die Darstellung eines Borcarbides  $[B_2C_6]_n$  auf diesem Wege gleichfalls als undurchführbar.

Herrn Professor Dr. A. VON GROSSE möchte ich für seine wertvolle Hilfe vielmals danken.

<sup>10)</sup> Siehe auch W. OTTEMEYER, Dissertat. Univ. Münster 1926.

<sup>11)</sup> F. L. BENTON und J. E. DILLON, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1128 [1942].

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Darstellung* des Acetylen-dimagnesium-dibromides (bzw. -jodides) erfolgte in üblicher Weise durch Einleiten von gereinigtem und getrocknetem Acetylen in eine kräftig gerührte äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid, die vorher durch mehrtägiges Stehenlassen und Filtrieren durch Glaswolle gereinigt worden war. Alle Versuche wurden in Argonatmosphäre bei 25° mit gelegentlicher Kühlung im Eisbad durchgeführt. Die Dauer des Einleitens von Acetylen wurde zwischen 4 und 24 Stdn. variiert; zur Vermeidung zu großer Ätherverluste wurde ein mit Trockeneis/Methanol beschickter Rückflußkühler verwendet.

Zur *Reinigung* wurde das bräunliche fluoreszierende Öl nach erfolgter Phasentrennung vom überstehenden Äther abgetrennt, mehrfach mit frischem absol. Äther gewaschen und nach meist mehrtägigem Stehenlassen durch Filtrieren, Zentrifugieren und Dekantieren von den abgeschiedenen Verunreinigungen abgetrennt.

Die *Dichtebestimmung* des nunmehr klaren, fast farblosen, stark lichtbrechenden Öles erfolgte sowohl mittels einer Westphal-Waage als auch durch direktes Wiegen eines bestimmten Volumens in einem graduierten Gefäß.

Zur *Analyse* wurden etwa 3–5 ccm Öl im Argonstrom in ein gewogenes graduiertes Gefäß eingebracht, welches sowohl einen seitlichen Schließ zur späteren Anbringung eines Tropftrichters besitzt als auch einen mit Hahn verschließbaren Auslaß zum Pumpensystem. Nach der Wägung wurde der Äther an der Pumpe entfernt und in einer mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlten Falle aufgefangen; die Identifizierung geschah durch Bestimmung von Brechungsindex und Siedepunkt. Nach Abwägen des Trockenrückstandes, der jedoch noch etwas Äther enthielt, wurde mit Wasser zersetzt und nach völligem Auffangen der entbundenen Gase aus aliquoten Anteilen der wäßrigen Lösung Magnesium und Halogen bestimmt. Nach Absorption des Acetylen in Bromwasser hinterblieb ein brennbares Gas, das durch Siedeverhalten und Verbrennung als Äthan charakterisiert wurde. Magnesium wurde als Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestimmt, das Halogenid nach Volhard titriert.

Die *Versuchsergebnisse* aus einer Reihe von Darstellungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Eigenschaften der bei der Darstellung von Acetylen-dimagnesium-dihalogeniden in ätherischer Lösung anfallenden schweren Phase

Versuch Nr.	Reaktionszeit (Stdn.)	Alter des Öles (Tg.)	$d_{25}^4$	Mol.-Verhältnis (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O:Mg	Mol % C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> im Gasgemisch nach Zersetzung
a) Acetylen-dimagnesium-dibromid					
1	5	8	1.172	1.94	—
2	7	2	1.113	2.10	—
3	7	4	1.164	1.95	70
4	10	8	—	1.90	70
5	12	7	1.178	1.88	75
6	15	1	1.113	2.28	82
7	24	12	1.30	1.43	94
b) Acetylen-dimagnesium-dijodid					
8	12	4	1.34	2.38	89

Das bei der Darstellung von Acetylen-dimagnesium-dijodid erhaltene Öl weist infolge der Nebenreaktion  $2 \text{C}_2\text{H}_2\text{J} + \text{Mg} = \text{MgJ}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$  einen höheren Gehalt an MgJ<sub>2</sub> auf, so daß das Verhältnis Ges.-Mg/Ges.-J < 1 wird; die Zusammensetzung wurde gefunden zu

MgJ<sub>2</sub> 22.3 Mol %      JMgC<sub>2</sub>MgJ 69.0 Mol %      JMgC<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 8.7 Mol %