

WALTER STROHMEIER und FRIEDRICH SEIFERT

Notiz zur Isolierung von Dialkylmagnesiumverbindungen aus Grignard-Lösungen

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 8. Februar 1961)

Bei der Fällung von Magnesiumhalogeniden aus Grignard-Lösungen mit Dioxan gewinnt man die Magnesiumdialkyle als Dioxanate¹⁾. Nachdem früher²⁾ durch Erhitzen solcher Verbindungen i. Hochvak. Diäthyl- und Diphenyl-magnesium erhalten werden konnte, wurden nunmehr auf die gleiche Weise Magnesiumdialkyle mit höheren Alkylresten hergestellt. Die Bildung der Donator-Acceptor-Molekülverbindungen $R_2Mg:Dio$ ist nach Schema (1) eine Gleichgewichtsreaktion. Um einen merklichen Dampfdruck



des Dioxans (Dio) über der Molekülverbindung zu erhalten, muß diese auf mindestens 110° erhitzt werden. Die thermische Stabilität der Molekülverbindungen $R_2M:Dio$ ist im wesentlichen nur von der Acceptorstärke des Metalles (M) in R_2M abhängig und wird, wie an den Zinkdialkylen nachgewiesen wurde³⁾, nur in geringem Maße von der Art des Alkyls beeinflusst. Andererseits hängt die thermische Stabilität der Magnesiumdialkyle stark vom jeweiligen Alkylrest ab. Die Zersetzungstemperatur liegt bei $Mg(C_2H_5)_2$ und $Mg(C_4H_9)_2$ zwischen $170-200^\circ$ ⁴⁾, bei $Mg(i-C_3H_7)_2$ und $Mg(i-C_4H_9)_2$ wesentlich tiefer. Man hat daher für die präparative Zersetzung der Dioxanate durch Abpumpen des Dioxans i. Hochvak. nur einen relativ engen Temperaturbereich. Liegt die thermische Zersetzung der Verbindung MgR_2 i. Hochvak. bei ungefähr 110° , so kann das reine Magnesiumdialkyl nicht mehr durch thermische Spaltung seines Dioxanates erhalten werden.

Die Magnesiumdialkyle sind bei 20° in Heptan und Benzol etwas löslich; mit steigender C-Zahl nimmt die Löslichkeit zu.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Magnesiumdialkyl-dioxanate: 0.2 Mole *Magnesiumspäne* wurden in 150 ccm Diäthyläther mit 0.2 Molen des *Alkylbromides* zur Grignard-Lösung umgesetzt und diese unter Rühren in eine siedende Mischung von 80 ccm Dioxan und 400 ccm Diäthyläther eintropfen gelassen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter leichtem Sieden noch 8 Stdn. gerührt und nach Erkalten zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wurde nun in einen Scheidetrichter gesaugt (alle Operationen unter N_2 -Schutzgasatmosphäre). Die halogenfreie Lösung enthielt das Magnesiumdialkyl-dioxanat. Ihr Gehalt an MgR_2 wurde durch Titration

¹⁾ G. O. JOHNSON und A. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1943 [1932]; A. C. COPE, ebenda **57**, 2238 [1935]; J. DÉCOMBÉ, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **213**, 179 [1941]; R. KULLMANN, ebenda **231**, 866 [1950].

²⁾ W. STROHMEIER, Chem. Ber. **88**, 1218 [1955].

³⁾ W. STROHMEIER und K. NÜTZEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 188 [1958].

⁴⁾ E. WIBERG und R. BAUER, Chem. Ber. **85**, 593 [1952].

des Mg-Gehaltes einer entnommenen Probe bestimmt. Die gesamte Lösung enthielt im Falle des $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zwischen 50 bis 55% und bei den anderen Dialkylverbindungen zwischen 70 und 80% des zu erwartenden Wertes.

Isolierung von MgR_2 : Die Dioxanatlösung wurde in einen 250-ccm-Zweihalskolben, der auf 60° gehalten war, in dem Maße eintropfen gelassen, in dem der Äther am absteigenden Kühler bei Normaldruck abdestillierte. Wenn kein Äther mehr überging, wurde der Kolben über einen abnehmbaren Schliffhahn an eine Hochvakuumapparatur angesetzt und der restliche Äther und das überschüssige Dioxan i. Vak. bei Raumtemperatur langsam, um Verspritzen zu vermeiden, abgezogen. Anschließend wurde das Vakuum verstärkt und der Kolben mit einem Ölbad aufgeheizt. Die Badtemperatur betrug bei der Darstellung von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 170°, bei $\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ und $\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ 120°. Bei den eingesetzten Mengen war die Dioxanabspaltung nach 2–4 Stdn. beendet. Bei der Darstellung von $\text{Mg}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ durfte die Badtemperatur 115° nicht überschreiten. Die Abspaltung des Dioxans dauerte in diesem Falle bis zu 15 Stdn. Das Ende der Dioxanabspaltung war am Auftreten eines „Klebevakuums“ am Quecksilber-Kippmanometer zu erkennen. Zum Abpumpen wurde eine 3-stufige Hg-Diffusionspumpe verwendet.

Nach der Dioxanabspaltung wurde der Kolben mit Stickstoff gefüllt und am Schliffhahn von der Hochvakuumapparatur abgenommen. Das an der Wand haftende Magnesiumdialkyl wurde mit einem im Kolben befindlichen Rührer magnetisch losgeschlagen. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, anschließend die Substanz noch mit Heptan durchzurühren, um noch vorhandenes Dioxanat, welches in diesem Lösungsmittel gut löslich ist, zu entfernen. Nach dem Dekantieren des Heptans und Trocknen der Substanz wurde das in allen Fällen weiße Substanzpulver in Ampullen, welche sich am Kolbenhals befanden, eingefüllt, die gefüllten Ampullen abgezogen und ihr Inhalt durch Titration des Magnesiumgehaltes auf Reinheit geprüft²⁾.

Reinheitsbestimmung

	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	$\text{Mg}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$	$\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$
Einwaage (g)	0.536	0.853	0.513	0.406
titriert (g)	0.539	0.856	0.509	0.408

Versuchte Darstellung von $\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{Mg}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2$: Beim Erwärmen des weißen pulverigen Dioxanates des $\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ auf 115° trat sofort eine heftige Gasentwicklung auf, wobei das Pulver zu einer braunen, zähen Masse zusammenschmolz. Die Analyse des zähen Rückstandes ergab einen viel zu hohen Magnesiumwert, was auf die Bildung von MgH_2 hinwies. Andererseits gelang es nicht, durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° Dioxan abzuspalten.

Analog verliefen die Versuche zur Isolierung von $\text{Mg}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2$. Bei 135° Badtemperatur gab das Dioxanat i. Hochvak. praktisch kein Dioxan ab, während bei 150° Zersetzung unter Aufschäumen eintrat.

Die Bestimmung der Löslichkeit, welche nach der schon früher beschriebenen Methode²⁾ durchgeführt wurde, ergab bei 20° die folgenden Werte (in g/l):

MgR_2	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Mg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	$\text{Mg}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$	$\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$
Benzol	1.3	1.3	2.7	3.3
Heptan	0.1	0.35	0.37	0.42