

Hans F. Ebel und Burkhard O. Wagner¹⁾

Ionisation von Organomagnesium-Verbindungen, IV²⁾

Bildung von Carbanionen aus Organomagnesium-Verbindungen bei Einwirkung von Hexamethylphosphorsäuretriamid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. September 1970)

Der Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zu den ätherischen Lösungen von benzylartigen Organomagnesium-Verbindungen führt zu drastischen, spektral beobachtbaren Veränderungen. Zunächst tritt eine scheinbar kontinuierliche Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen ein, bis zwei Äquivalente des starken Donor-Solvens zugesetzt sind. Weitere Zugabe von HMPT führt zur Ionisation der C–Mg-Bindungen und Freisetzung der betreffenden Carbanionen, die sich durch das Aufkommen der (von den Alkalimetall-Verbindungen bekannten) Carbanion-Banden zu erkennen gibt.

Ionization of Organomagnesium Compounds, IV²⁾

Formation of Carbanions from Organomagnesium Compounds by Means of Hexamethylphosphortriamide

Stepwise addition of hexamethylphosphortriamide (HMPT) to the solutions of benzyl-like organomagnesium compounds in diethylether results in drastic changes which can be observed spectroscopically. First, the absorption maxima are shifted to longer wave lengths in an apparently continuous manner, until two equivalents of the strongly donating cosolvent have been added. Further addition of HMPT leads to ionization of the C–Mg-bonds. This can be seen from the development of new bands characteristic of the carbanions, as represented by the alkali metal derivatives.

Nachdem wir in der vorstehenden Arbeit²⁾ den Nachweis eines ausgeprägt carbanionoiden Charakters bei benzyl-artigen, in Äther gelösten Organomagnesium-Verbindungen geführt haben, wollen wir jetzt der Frage nachgehen, ob der Zustand dieser Verbindungen durch verstärkte Solvation weiter dem der freien Carbanionen genähert werden kann.

A. Ergebnisse

1. Spektrale Veränderungen ätherischer Organomagnesium-Verbindungen auf Zusatz von HMPT

Die Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Organomagnesium-Verbindungen und die Messung ihrer Absorptionsspektren in Äther sind bereits beschrieben worden²⁾.

¹⁾ Zum Teil der Dissertation B. O. Wagner, Univ. Heidelberg 1969, entnommen.

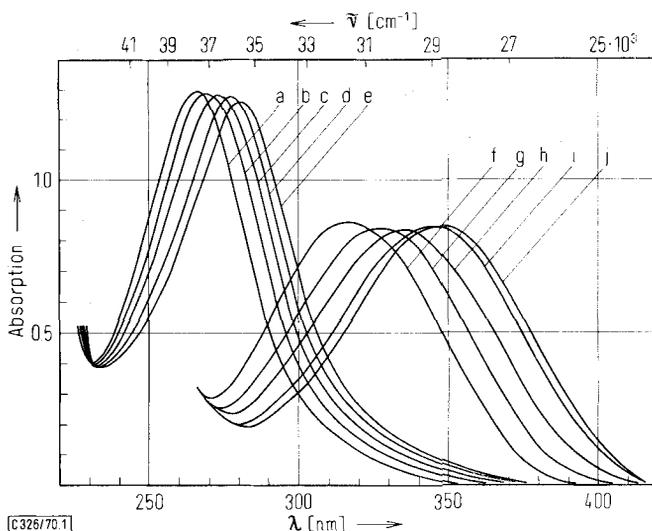
²⁾ III. Mitteil.: H. F. Ebel und B. O. Wagner, Chem. Ber. **104**, 307 (1971), vorstehend.

Die spektralen Veränderungen bei schrittweisem Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie die Übersicht erkennen läßt, spielt die Menge zugesetzten Donors, die wir durch das molare Verhältnis

$$\rho = n_{\text{HMPT}}/n_{\text{RMgX}} \quad (n: \text{Anzahl Mole})$$

definieren, eine Rolle.

Versetzte man die ätherischen Lösungen ($2-6 \cdot 10^{-3} m$) der Organomagnesium-Verbindungen teilweise mit HMPT, so verschob sich die Absorptionsbande bathochrom, bis 2 Äquivalente zugesetzt waren (s. Abbild. 1 am Beispiel von **2** und **7**). Das HMPT wurde unverdünnt mit einer Mikroliter-Hamilton-Spritze dosiert.



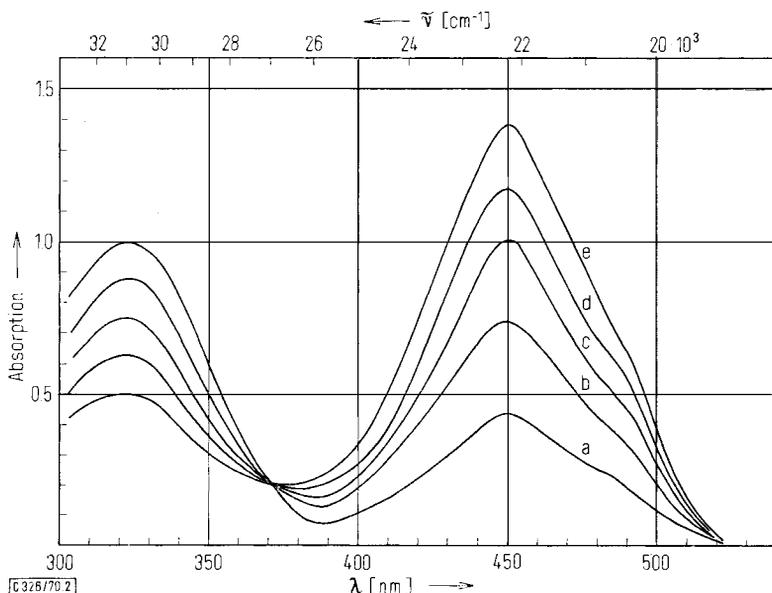
Abbild. 1. Langwellige Verschiebung der Absorption von Benzyl-magnesiumchlorid (**2**) und Cinnamyl-magnesiumbromid (**7**) bei teilweisem Zusatz gleicher Mengen HMPT. — Ursprüngliche Konzentration an Organomagnesium-Verbindung: **2** $1.9 \cdot 10^{-3} m$; **7**, $3.7 \cdot 10^{-3} m$. Anzahl mMole an zugesetztem HMPT pro l der Lösung: a) 0.0, b) 1.0, c) 1.9, d) 2.9, e) 3.9 für **2**; f) 0.0, g) 2.1, h) 4.2, i) 6.3, j) 8.4 für **7**

Gab man mehr als 2 Moläquivalente zu, so wurden die Lösungen von **5** und **7** orange. Es erschien eine neue Absorptionsbande im Sichtbaren, und es bildete sich ein isobestischer Punkt aus (s. Abbild. 2 am Beispiel von **5**).

Die ätherischen Lösungen von Benzyl-magnesiumchlorid (**2**), Dibenzyl-magnesium (**3**) und Cumyl-magnesiumbromid (**4**) wurden nur rot, wenn sie in einer Konzentration von $5-10 \cdot 10^{-2} m$ (oder höher) vorlagen, während Phenyl-magnesiumbromid (**1**) auch in einer Konzentration von $1.13 m$ farblos blieb. Bei höheren Konzentrationen von HMPT fiel bisweilen ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der im Falle von **2** als $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{HMPT}$ analysiert wurde.

Tab. 1. Spektrale Veränderungen der Organomagnesium-Verbindungen bei Zugabe von HMPT. Die Nummern beziehen sich auf die vorangegangene Arbeit²⁾, $\rho = \eta_{\text{HMPT}}/\eta_{\text{RMgX}}$ (molares Verhältnis)

Verbindung	λ_{max} bei $\rho=0$ [nm]	λ_{max} bei $\rho=2$ [nm]	c_{RMgX} [mMol/l]	Absorption bei HMPT-Überschuß Farbe	ρ	λ_{max}	zusätzliche Beobachtungen bei HMPT-Überschuß
1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---MgBr}$	248	254	40	farblos	(3.0)	--	farbl. Kristalle
2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---MgCl}$	266	281	2.1 10 94	farblos rosa rot	(3.5) (22) (>2)	-- 555 463, 555	farbl. Kristalle Banden wachsen zeitlich an, farbl. Kristalle $\text{MgCl}_2 \cdot$ 2 HMPT
3 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---}]_2\text{Mg}$	277	286	1.4 54	farblos rot	(3.0) (>2)	-- 463, 555 S	Banden wachsen zeitlich an, 463 stärker
4 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---MgBr} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	291	306	2.1 63	farblos rot	(3.2) (>2)	-- 472 S	rotetes Öl
5 $\begin{array}{c} \text{MgBr} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	299	323	1.8	orange	(>2)	450	farbl. Kristalle, isobestischer Punkt
6 $\begin{array}{c} \text{MgBr} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	318	--	--	rot	(>2)	432 S, 500	rote Lösung instabil
7 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CH---CH}_2\text{---MgBr}$	317	348	6.0	orange	(>2)	425	farbl. Kristalle, isobestischer Punkt



Abbild. 2. Ionisation von Diphenylmethyl-magnesiumbromid (5) bei Zugabe von mehr als 2 Äquivalenten HMPT. — Ursprüngliche Konzentration an 5: $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; pro 1 zugesetzte mMole HMPT im Überschuß über das molare Verhältnis $\rho = 2$: a) 5,5, b) 7,9, c) 10,2, d) 12,6, e) 17,3

2. Metall/Wasserstoff-Austausch mit Isopropyl-magnesiumchlorid

Isopropyl-magnesiumchlorid wurde in der üblichen Weise in Diäthyläther hergestellt. Ein Kohlenwasserstoff (ca. 10 mMol) wurde zusammen mit dem Grignard-Reagenz (ca. 30 mMol in 60 ccm Äther) vorgelegt. Die Zugabe von HMPT (ca. 140 mMol) löste bei den in Tab. 2 aufgeführten Kohlenwasserstoffen eine Reaktion³⁾ aus, die sich durch Gasentwicklung (Propan), Erwärmung und Färbung der Lösung kundtat. Berechnete man die Konzentration der Carbanionen mit Hilfe der aus der Literatur bekannten molaren Extinktionskoeffizienten, so lieferte der Vergleich mit der Ausgangskonzentration des Kohlenwasserstoffs den ungefähren Metallierungsgrad.

Die Spektren der farbigen Lösungen werden in Tab. 2 mit den Absorptionsspektren der entsprechenden Carbanionen mit einem Alkalimetall als Gegenion verglichen.

B. Diskussion der Ergebnisse

1. Die erste Solvatationsphase

Wir fanden in den Absorptionsspektren der Organomagnesium-Verbindungen ein geeignetes Mittel, um Einblick in die strukturellen Änderungen bei Zusatz von HMPT zu gewinnen. Gibt man zu den ätherischen Lösungen der Organomagnesium-Ver-

³⁾ T. Cuvigny und H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1964, 2000.

Tab. 2. Metallierung von Kohlenwasserstoffen mit Isopropyl-magnesiumchlorid/HMPT in Diäthyläther. Vergleich der Spektren der entstehenden Lösungen mit den Spektren der entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen. -- S = Schulter

Kohlenwasserstoff	Spektrum nach Metallierung, λ_{\max} [nm]	Metallierungsgrad ^{a)} [%]	Spektren der Alkalimetall-Verbindungen, λ_{\max} [nm]	Lösungsmittel ^{b)}	Lit.
Inden	294 S, 372	-- c)	K: 285 S, 351	Ät ₂ O	4)
Fluoren	373, 431, 456, 486, 523 d)	≈ 100	Na: 373, 430, 454, 486, 521	THF, -50°	5)
Triphenylmethan	440 S, 500	≈ 10	Cs: 422 S, 488	CHA	6)
Diphenylmethan	450	≈ 2, ≈ 20 e)	Cs: 443	CHA	6)
Phenoxydiphenylmethan	461	-- f)	Na: 449	THF	7)
Cyclopropyl-diphenylmethan	435 S, 495	< 5 e)	--		8)

a) Nach ca. 1 Stde. b) CHA = Cyclohexylamin. c) Es bilden sich zwei Phasen. d) Vgl. Abbild. 4. e) Nach 2 Tagen. f) Nicht bestimmt.

4) B. O. Wagner und H. F. Ebel, Tetrahedron [London], im Druck.

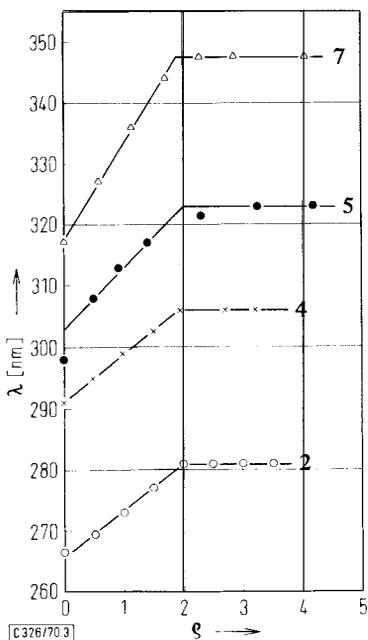
5) T. E. Hogen-Esch und J. Smit, J. Amer. chem. Soc. **88**, 307 (1966).

6) G. Häfjlinger und A. Streitwieser jr., Chem. Ber. **101**, 657, 672 (1968).

7) G. Wittig und E. Stahmeyer, Liebigs Ann. Chem. **605**, 69 (1957).

8) H. F. Ebel und V. Dörr, unveröffentlicht.

bindungen das sehr starke Donor-Solvens HMPT⁹⁾, so wandert die Absorptionsbande zunächst kontinuierlich nach längeren Wellen (s. Abbild. 1 und Abbild. 3; Tab. 1), bis das molare Verhältnis $\rho = 2$ erreicht ist. Die daraufhin eintretenden spektralen Veränderungen bei weiterer Erhöhung des HMPT-Anteils, werden im folgenden Abschnitt beschrieben.



Abbild. 3. Verschiebung der Absorptionsmaxima von Organomagnesium-Verbindungen bei verschiedenen molaren Verhältnissen $\rho = n_{\text{HMPT}}/n_{\text{RMgX}}$. — 2: Benzyl-magnesiumchlorid; 4: Cumyl-magnesiumbromid; 5: Diphenylmethyl-magnesiumbromid; 7: Cinnamyl-magnesiumbromid

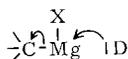
Die Beobachtung eines charakteristischen stöchiometrischen Verhältnisses weist darauf hin, daß der starke Donor HMPT den schwachen Donor Diäthyläther nach Art einer chemischen Reaktion aus der Solvatsphäre verdrängt („spezifische Solvation“). Offensichtlich umgibt sich ein Magnesiumatom zunächst – vermutlich schrittweise (s. unten) – mit zwei Molekülen HMPT¹⁰⁾ (zusätzlich zu den chemisch gebundenen Gruppen, die Koordinationszahl ist dann also 4). Dabei kann es bei höheren Konzentrationen an Organomagnesium-Verbindung ($>0.1\text{ m}$) sogar zur Ausbildung einer Mischungslücke kommen (Ausscheidung feinsten Tröpfchen oder Absetzen einer zweiten flüssigen Phase, mit mehr HMPT wieder Auflösung¹¹⁾).

⁹⁾ H. Normant, *Angew. Chem.* **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1046 (1967); *Bull. Soc. chim. France* **1968**, 791.

¹⁰⁾ Eine zweifache Koordination des Magnesiums mit HMPT ist auch auf anderen Wegen gefunden worden, vgl. J. Normant, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1888; J. Ducom, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci. C* **268**, 1259 (1969).

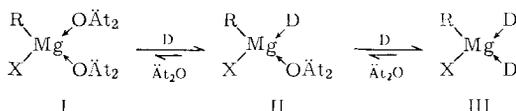
¹¹⁾ Vgl. G. Fraenkel, S. H. Ellis und D. T. Dix, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1406 (1965).

Unter der Einwirkung eines starken Donors muß sich die — schon in Diäthyläther ionisch gelockerte²⁾ — C—Mg-Bindung im Sinne der Elektronenverschiebung

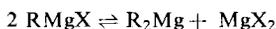


weiter dem Zustand des freien Carbanions nähern, da die effektive Elektronegativität des Metalls gesenkt wird¹²⁾. Die Verstärkung der Solvataion wirkt sich im Prinzip ähnlich aus wie der Ersatz des Magnesiumatoms durch ein Alkalimetallatom, und wir haben bereits erörtert²⁾, wie sich daraus die bathochrome Verschiebung der Absorption ergibt.

Im einzelnen wird man davon ausgehen dürfen, daß die — konventionell oder auf dem Wege des Metall/Metall-Austauschs hergestellten — Grignard-Verbindungen in Diäthyläther bei Konzentrationen von 0.001—0.01 *m* im wesentlichen als monomere, solvatisierte Teilchen RMgX vorliegen¹³⁾. Zunächst befinden sich zwei Äthermoleküle in der inneren Solvatsphäre (vgl. I). Die entscheidenden, für die Bathochromie verantwortlichen Vorgänge lassen sich dann durch das folgende Schema wiedergeben (D = HMPT):



Daneben findet vermutlich noch eine, durch die besonders hohe Solvationsenergie des Magnesiumhalogenids bedingte Verlagerung des Schlenk-Gleichgewichts¹³⁾



nach rechts statt, so daß das X-Atom im gemischten Solvat II und im HMPT-Disolvat III zum Teil durch den organischen Rest R ersetzt zu denken ist. Die Natur des zweiten Liganden (X oder R) am Magnesiumatom dürfte aber auf die Lichtabsorption der organischen Chromophore von geringerem Einfluß sein als die Solvataion (vgl. 2 und 3 in Tab. 1).

Wir haben es also mit mindestens drei unterschiedlich, aber doch nahe beieinander absorbierenden Teilchen I, II und III zu tun. Der teilweise Zusatz von HMPT führt dazu, daß das Gleichgewichtssystem der Solvataion praktisch einsinnig gemäß



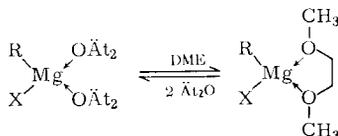
in Richtung auf die Teilchen mit längerwelliger Absorption verschoben wird. Die scheinbar „kontinuierliche“ Verschiebung der Banden nach längeren Wellen dürfte in Wirklichkeit auf die Veränderung der Populationen in den verschiedenen, diskreten Solvationszuständen zurückzuführen sein. Die den einzelnen Teilchen zuzuordnenden Bandenmaxima werden bei der erheblichen Breite der Banden nicht mehr aufgelöst oder geben sich allenfalls in Form von „Buckeln“ in den Spektren zu erkennen¹⁴⁾.

¹²⁾ H. F. Ebel, Fortschr. chem. Forsch. **12**, 387 (1969).

¹³⁾ B. J. Wakefield, Organomet. Chem. Reviews [Amsterdam] **1**, 131 (1966).

¹⁴⁾ Vgl. J. M. Vandenbelt und C. Henrich, Appl. Spectroscopy **7**, 173 (1953).

Für diese Deutung der Verschiebung spricht zum ersten die zu beobachtende (geringfügige) Zunahme¹⁵⁾ der Halbwertsbreite bei mittleren molaren Verhältnissen $0 < \rho < 2$. Hinzu kommt eine interessante Beobachtung, die man bei Ersatz von HMPT durch Dimethoxyäthan (DME) machen kann. Gibt man dieses Donor-Solvens zur ätherischen Lösung von **5**, so kommt es wieder zu einer „Wanderung“ der Bande nach langen Wellen, aber diesmal ist die Gegenwart diskreter Absorptionsträger durch die Andeutung eines isosbestischen Punktes wahrscheinlich gemacht. Möglicherweise rührt die bessere Auflösung daher, daß DME ein „zweizähniger“ Ligand ist und eine Sorte von Solvateilchen aus der Mitte des Absorptionsbereiches somit entfällt — es gibt kein „gemischtes“ Solvat analog II:



2. Die zweite Solvatationsphase

Bei Diphenylmethyl-magnesiumbromid (**5**) und Cinnamyl-magnesiumbromid (**7**) tritt bei molaren Verhältnissen $\rho > 2$ jeweils eine neue Bande auf (vgl. Tab. 1), die etwa an der Stelle liegt, wo die entsprechenden Alkalimetall-Derivate absorbieren. Auch in der Form entsprechen die neuen Banden völlig denen der Alkalimetall-Verbindungen. Der in beiden Fällen zu beobachtende isosbestische Punkt zeigt deutlich den Übergang einer im UV-Gebiet absorbierenden Spezies in eine im Sichtbaren absorbierende. Davon ist die eine die in der ersten Solvatationsphase bei $\rho = 2$ erhaltene Struktur, die wir als Disolvat III angesprochen haben. Die zweite ist nichts anderes als das Carbanion, das dem betreffenden organischen Rest angehört (Diphenylmethyl-Anion, Phenylallyl-Anion) und das in Form der Alkalimetall-Derivate jeweils ein sehr ähnliches Spektrum zeigt (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Spektraldaten von Carbanionen in Form der Organoalkalimetall-Verbindungen

Carbanion	Gegenion	λ_{max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Lösungs- mittel	Lit.
Benzyl	Cs	≈ 470 S	—	CHA	6)
Cumyl	K	≈ 490 S	≈ 0.1	Ät ₂ O	*)
Diphenylmethyl	K	440	4.0	fl. NH ₃	17)
	Cs	443	4.71	CHA	6)
Triphenylmethyl	Cs	422 S, 488	≈ 1.4, 2.8	CHA	6)
Phenylallyl (= Cinnamyl)	K	420	1.59	fl. NH ₃	17)

*) Eigene Messung.

Äußerlich ähnlich sind die spektralen Veränderungen, die *Smid* et al.^{5,16)} bei Fluorenyl-(9)-Alkalimetall-Verbindungen durch Erhöhung der Solvatationskraft

¹⁵⁾ Vgl. *R. Waack, M. A. Doran und P. E. Stevenson, J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2109 (1966).

¹⁶⁾ *L. L. Chan und J. Smid, J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4547 (1967); ebenda **90**, 4654 (1968); *L. L. Chan, K. H. Wong und J. Smid, J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1955 (1970).

¹⁷⁾ *V. Astaf'ev und A. I. Shatenshtein, Optics and Spectroscopy* **6**, 410 (1959).

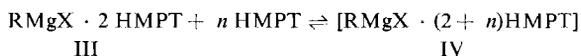
und der Polarität (*DK*) des Lösungsmittels (Zusatz eines stärker solvatisierenden Kosolvens oder Senkung der Temperatur) herbeiführen konnten. Die Absorptionsmaxima der Banden, die über einen isosbestischen Punkt ineinander übergeführt werden konnten, lagen dort aber sehr viel näher beisammen, so daß die *beiden* zugehörigen Absorptionsträger als Carbanionen angesprochen werden mußten, die lediglich in unterschiedlich engem Kontakt mit ihren Gegenionen standen: Die bei kürzeren Wellen liegenden Absorptionen wurden den Kontakt-Ionenpaaren, die bei längeren Wellen liegenden den solvens-getrennten Ionenpaaren zugeschrieben.

Im Gegensatz dazu zeugt die von uns beobachtete starke bathochrome Verschiebung von einem tiefergreifenden Strukturwandel. Während wiederum das bei längeren Wellen absorbierende Teilchen das im spektroskopischen Sinne „freie“ Carbanion ist, muß das bei kürzeren Wellen absorbierende als Carbanionoid mit kovalenten Bindungsanteilen aufgefaßt werden. In diesem Sinne haben wir erstmals die Ionisation einer Kohlenstoff-Metall-Kovalenz in ein Carbanion und ein Metall-Kation unmittelbar nachgewiesen.

Ein ähnliches Phänomen wie **5** und **7** zeigt auch **4** bei Erhöhung des HMPT-Anteils im Medium über das molare Verhältnis $\rho = 2$ hinaus, nur daß es hier erforderlich ist, von einer höheren Konzentration an Organomagnesium-Verbindung auszugehen, um die unter Rotfärbung stattfindende Ionisation herbeizuführen. Offensichtlich gelingt es wegen der geringeren Stabilität des Carbanions (α,α -Dimethylbenzyl-Anion) nur noch mit hohen Konzentrationen der Ausgangskomponenten, das weiter unten formulierte Gleichgewicht III \rightleftharpoons IV nachweislich nach rechts zu drängen. In dieser Hinsicht ähnlich verhalten sich auch **2** und **3** (Benzyl-Anion).

Außer im Cumyl-System liegen die aus der Ionisation der Magnesium-Verbindungen hervorgehenden Banden bei etwas längeren Wellen als die der betreffenden Alkalimetall-Verbindungen in konventionellen Lösungsmitteln, ein Zeichen, daß die Organomagnesium-Derivate der stärker anionisch stabilisierten Reste mit HMPT unmittelbar in solvens-getrennte Ionen übergeführt werden (vgl. Abschn. 3), während die Alkalimetall-Verbindungen normalerweise in Form von Kontakt-Ionenpaaren vorliegen. Das mit ausreichend HMPT umgebene Magnesium-Kation übertrifft so die Ionen der Elemente Li, Na, K, Cs an Alkalimetall-Charakter, sofern die letzteren weniger gut solvatisiert sind.

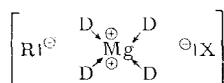
Die einfachste Formulierung des zur Ionisation führenden, HMPT-verbrauchenden Prozesses wäre durch



gegeben. Angesichts der Streuung unserer Meßergebnisse und der in Wirklichkeit wohl komplexeren Situation verzichten wir darauf, die Zahl n — die für ein Gleichgewicht des angeschriebenen Typs aus dem Anstieg des [IV]/[III]-Verhältnisses mit der HMPT-Konzentration zu bestimmen sein sollte¹⁸⁾ — anzugeben. Fest steht nur, daß diese Zahl >1 ist und daß das Gleichgewicht der Ionisation auch für **5** und **7** noch weitgehend auf der linken Seite liegt.

¹⁸⁾ L. L. Chan, K. H. Wong und J. Smid, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1955 (1970).

Wir stellen uns vor, daß die Ionisation unter unseren Bedingungen nicht zu freien, dissoziierten Ionen führt. Ein Teilchen von der Zusammensetzung IV könnte ein Ionen-, „Paar“ (richtiger: Ionen-Tripel) der Struktur



sein, worin anstelle des Halogenid-Ions auch ein zweites Carbanion gedacht werden darf¹⁹⁾. Von HMPT ist zwar neuerdings neben dem hohen Solvatationsvermögen auch eine bemerkenswerte Dissoziationskraft für Ionen-Verbindungen bekannt geworden²⁰⁾; selbst 1.2-Elektrolyte vom Typ des Tetraphenyläthylen-dinatriums werden darin praktisch vollständig in 1. und 2. Stufe dissoziiert²¹⁾. Trotzdem braucht in unserem Falle eine Dissoziation nicht vorzuliegen, weil zum einen die Hauptkomponente des Mediums nach wie vor Äther ist und weil zum anderen die Ladungszahlen gegenüber dem Beispiel der Literatur umgekehrt sind. Es wäre überraschend, wenn sich durch Leitfähigkeitsmessungen zeigen ließe, daß sich Magnesium-Dikationen mit ihrer hohen Ladungsdichte in nennenswerter Konzentration frei im organischen Medium zu bewegen vermögen.

Triphenylmethyl-magnesiumbromid (**6**) zeigt insofern besondere Verhältnisse, als uns hier der Nachweis einer kontinuierlichen Verschiebung des im UV-Bereich gelegenen Absorptionsmaximums nicht gelang. Bei Gegenwart nicht zu geringer Konzentrationen an HMPT entsteht eine rote Lösung, deren Spektrum demjenigen von Triphenylmethyl-natrium gleicht, doch ist diese Lösung instabil. Die Zersetzlichkeit muß mit der gewählten Darstellungsweise (s. Abschn. C. 5 in I. c.²⁾) zusammenhängen, denn die rote Lösung, die bei Einwirkung von Isopropyl-magnesiumchlorid/HMPT auf Triphenylmethan entsteht (s. Abschn. 3), ist stabil.

In jedem Falle instabil scheinen die Lösungen des Benzyl-Anions in Gegenwart von HMPT zu sein. Zwar werden die Lösungen von **2** und **3** in Diäthyläther bei ausreichend hoher Konzentration ($>0.1 \text{ m}$) rot, wenn man sie mit überschüssigem ($\rho > 2$) HMPT versetzt²²⁾, doch gleichen die Spektren dieser Lösungen nicht demjenigen des Benzyl-Anions, das eine breite Schulter bei 440–480 nm auf dem langwelligen Auslauf einer starken Bande bei 355 nm zeigt^{6,23)}. Stattdessen erscheinen zwei zunächst sehr schwache Banden bei 555 nm (mit Schulter bei 530 nm) und 463 nm, deren Intensität über Tage hin ansteigt. Sie gehören zwei voneinander unabhängigen Teilchen an, die beide hydrolyseempfindlich sind; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser verschwindet zuerst die Bande bei 463 nm, dann die andere. Vertreibt man aus einer

¹⁹⁾ Die wiederholt beobachtete Abscheidung farbloser Kristalle, vermutlich in jedem Falle $\text{MgX}_2 \cdot 2 \text{ HMPT}$, spricht dafür, daß in HMPT-reicher Lösung vornehmlich organische Reste als Anionen fungieren.

²⁰⁾ A. Cserhegyi, J. Chandhuri, E. Franta, J. Jagur-Grodzinski und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7129 (1967).

²¹⁾ A. Cserhegyi, J. Jagur-Grodzinski und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1892 (1969).

²²⁾ H. F. Ebel und R. Schneider, Angew. Chem. **77**, 914 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 878 (1965).

²³⁾ R. Asami, M. Levi und M. Szwarc, J. chem. Soc. [London] **1962**, 361.

roten Lösung von **2** einen Teil des Äthers, so tritt kurzzeitig eine neue Absorption bei 493 nm auf, die möglicherweise dem Stilben-Dianion angehört²⁴). In einer solchen Lösung lassen sich Radikale durch ein aus 30 Linien bestehendes ESR-Spektrum nachweisen. Gaschromatographisch kann nach Hydrolyse der roten Lösung von **2** außer Toluol und geringen Mengen höher siedender Komponenten Bibenzyl nachgewiesen werden; der Anteil an diesem Kohlenwasserstoff übersteigt deutlich die Menge, die schon von der Darstellung von **2** her in einer nicht mit HMPT behandelten Lösung zugegen ist.

Auch in der Literatur ist schon wiederholt von der Zersetzlichkeit des Benzyl-Anions berichtet worden²³⁻²⁵). Unsere vergebliche Suche nach dem Spektrum des Benzyl-Anions bedeutet natürlich nicht, daß dieses Ion sich aus **2** oder **3** mittels HMPT nicht in Freiheit setzen ließe; als kurzlebiges, energiereiches Teilchen könnte es sehr wohl mit geeigneten Abfängern chemisch umgesetzt werden²²). Auf jeden Fall kann die Veränderung in der ersten Solvatationsphase (s. Abschn. 1) für die Beschleunigung und Steuerung chemischer Reaktionen des Benzyl-magnesiumchlorids nutzbar gemacht werden²⁶).

3. Solvens-getrennte Ionenassoziate mit Magnesium als Gegenion

Außer durch die Ionisation vorgebildeter, in Äther gelöster Grignard-Reagentien haben wir ionische Formen von Organomagnesium-Verbindungen auch dadurch gewonnen, daß wir Isopropyl-magnesiumchlorid in Gegenwart von HMPT auf geeignete Kohlenwasserstoffe einwirken ließen. Diese, auf *Cuigny* und *Normant*³⁾ zurückgehende Methode läßt sich auf Kohlenwasserstoffe (und andere CH-Säuren²⁷) mit Aciditäten bis herab zu der des Diphenylmethans anwenden (vgl. Tab. 2). Sie versagt also bei Toluol, d. h. **2** ist auf diesem Wege nicht mehr zugänglich, wohl aber **5** (Cl statt Br) und die Metallierungsprodukte stärker acider Verbindungen. Bislang stand die Prüfung aus, in welcher Form die nach diesem Verfahren direkt zugänglichen Magnesium-Verbindungen vorliegen. In den von uns untersuchten Fällen läßt sich das Ergebnis der spektrometrischen Messungen dahin zusammenfassen, daß in den orange bis rot gefärbten Lösungen jeweils solvens-getrennte Ionenassoziate oder freie solvatisierte Ionen vorliegen. Das ist besonders schön am Beispiel des auf diesem Wege hergestellten Fluorenyl-(9)-magnesiumchlorids zu zeigen, da das Spektrum des Fluorenyl-Anions eine charakteristische Schwingungsstruktur besitzt und in Form der Alkalimetall-Derivate von *Smid* et al.^{5, 16)} gut untersucht worden ist. Wie Abbild. 4 zeigt, ist das Spektrum des durch den Metall/Wasserstoff-Austausch gewonnenen Fluorenyl-(9)-magnesiumchlorids deckungsgleich mit dem Spektrum des solvens-getrennten Fluorenyl-(9)-natriums. Die im Kontakt mit dem Gegenion stehende Form

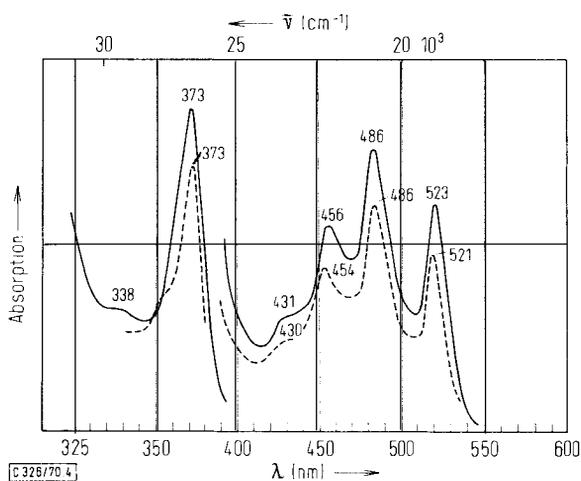
²⁴) Vgl. *F. J. Hopton* und *N. S. Hush*, *Molecular Physics* **6**, 209 (1963); nach unserer Messung absorbiert Stilben-dikalium in Dimethoxyäthan/HMPT bei 496 nm ($\epsilon \approx 8800$).

²⁵) *D. J. Worsfold* und *S. Bywater*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 5234; *K. Kuwata*, *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 1091 (1960); *R. Waack* und *M. A. Doran*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1651 (1963). Vgl. auch die Zerstörung von Poly- α -methylstyryl-natrium in THF/HMPT bei *D. J. Worsfold*, *R. Rempp* und *E. Franta*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci. C* **267**, 374 (1968).

²⁶) *H. F. Ebel* und *V. Dörr*, unveröffentl.

²⁷) *H. F. Ebel*, *Die Acidität der CH-Säuren*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

des Carbanions mit ihrem deutlich unterschiedenen, bei kürzeren Wellen liegenden Spektrum läßt sich hier auch bei Raumtemperatur nicht nachweisen. (Die Natrium-Verbindung liegt bei gewöhnlicher Temperatur in THF in Form der Kontakt-Ionen-paare vor.) Es ist besonders bemerkenswert, daß das von Barium mit seinem größeren Ionenradius gebildete Derivat, Difluorenyl-(9)-barium, auch in Gegenwart eines cyclischen „Kronenäthers“ teilweise Kontakt-Assoziate bildet²⁸⁾. Der Einfluß der Solvatationsenergie ist unverkennbar.



Abbild. 4. Absorptionsspektren von Fluorenyl-(9)-magnesiumchlorid aus der Metallierung von Fluoren mit Isopropyl-magnesiumchlorid in $\text{Ät}_2\text{O}/\text{HMPT}$ bei 25° (—) und von solvens-getrenntem Fluorenyl-(9)-natrium in THF bei -50° (---)

Organomagnesium-Verbindungen sind, seit *Victor Grignard* ihre Bearbeitung vor nunmehr 70 Jahren auf breiter Basis einleitete, das Ziel zahlloser Untersuchungen gewesen, und insbesondere die Frage ihrer Struktur hat immer wieder die Chemiker herausgefordert. Es mag verwundern, daß Arbeiten des hier und in der vorangegangenen Mitteilung²⁾ beschriebenen Inhalts nicht früher vorgelegt wurden. Unsere Ergebnisse wurden an Magnesium-Derivaten gewonnen, deren organische Reste carbanionisch stabilisiert sind. Wir glauben aber, daß sie dazu beitragen werden, auch bei einfachen Alkyl- und Aryl-Magnesiumverbindungen carbanionische Zustände als Reaktions-zwischenstufen wieder stärker in den Kreis der Erörterungen einzubeziehen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, die unsere Arbeit in großzügiger Weise unterstützt haben, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank sagen.

²⁸⁾ T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4580 (1969).

Beschreibung der Versuche

Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT): 2 l HMPT der Firma E. Merck AG, Darmstadt, wurden mit Hilfe einer Kapillare, die an die Reinstickstoff-Anlage angeschlossen war, i. Vak. über eine Widmer-Spirale innerhalb von 19 Stdn. destilliert. Die Wasserstrahlpumpe war über zwei Trockentürme mit Silikagel und drei weitere mit Calciumchlorid gegen das Destillat abgesichert. Nach einem genügend großen Vorlauf verlief die Destillation über Stdn. konstant bei 116.5°/14 Torr. Nach 10 Stdn. Hauptlauf wurde eine Fraktion von 250 ccm geschnitten, die, unter Argon aufbewahrt, für alle spektrometrischen Messungen verwendet wurde. Nach einer Messung von *Brusset et al.*²⁹⁾ kann man ungefähr mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0.3 g/l rechnen, entsprechend einer Molarität von $1.67 \cdot 10^{-2} m$.

Die Reinheit des HMPT wurde gaschromatographisch geprüft. Es war sowohl auf einer 10.2 m langen Säule SE 30, 5% auf Chromosorb W1/8, 247°, als auch auf einer 1 m langen Säule Ucon LB-55x, 15% Polypropylenglykol, 200°, einheitlich; n_D^{20} 1.4577.

UV: Reines HMPT absorbiert im ultravioletten Spektralgebiet ohne Maximum in einer Kante. Die Durchlässigkeit gegen Luft beträgt bei einer Schichttiefe von 0.020 cm 100% bei 260 nm, 50% bei 245 nm und 1% bei 241 nm; in $5 \cdot 10^{-2} m$ Lösung in Äther beträgt die Durchlässigkeit bei 234 nm, Schichttiefe 0.057 cm, noch 50%.

$MgCl_2 \cdot 2HMPT$ (ausgefallen aus der ätherischen, mit HMPT versetzten Lösung von 2): Der Komplex zerfließt an der Luft, läßt sich aber unter Stickstoff aufbewahren.

$MgCl_2 \cdot 2HMPT$ (453.6)	Ber. Mg 5.36	Cl 15.61
	Gef. Mg 5.37, Mg 5.34	Cl 15.40

Zur Darstellung der Organomagnesium-Verbindungen s. die vorstehende Arbeit²⁾.

²⁹⁾ H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin und P. Rajaonera, Bull. Soc. chim. France 1969, 3800. [326/70]