

Über Organometallverbindungen der II. Hauptgruppe. V¹⁾

Zur Reaktion von Calcium mit Alkyljodiden

Von R. MASTHOFF und CH. VIEROTH

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Metallisches Calcium reagiert mit Alkyljodiden (CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{J}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{J}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{J}$) in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel in „Grignard“-analoger Reaktion zu Alkylcalciumjodiden und Calciumjodid. Es werden Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Bildung von RCaJ(I) neben $\text{CaJ}_2(\text{II})$, über die Abhängigkeit der Bildungstendenz von (I) und (II) von der C-Zahl des Alkyljodids, über den Gesamtumsatz des Calciums bei -60°C , -30°C , 0°C und 20°C und über die zeitabhängige Alkylaktivitätsabnahme von (I) bei 20°C , 0°C und -30°C in Tetrahydrofuran gemacht.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Berylliumorganyle²⁻⁶⁾ interessierte die Bildung von Alkylcalciumjodiden aus metallischem Calcium und unverzweigten Alkyljodiden in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

Alkylcalciumjodide entstehen in Diäthyläther⁷⁻¹¹⁾ bzw. THF¹⁰⁻¹²⁾ im Gegensatz zu Organoberylliumhalogeniden analog wie Organomagnesiumhalogenide¹³⁾. Die resultierenden RCaJ -Lösungen dienten bisher dazu, die

¹⁾ IV. Mitteilung: R. MASTHOFF u. G. KRIEG, Z. Chem. **6**, 433 (1966).

²⁾ H. FUNK u. R. MASTHOFF, J. prakt. Chem. **22**, 250 (1963).

³⁾ H. FUNK u. R. MASTHOFF, J. prakt. Chem. **22**, 255 (1963).

⁴⁾ R. MASTHOFF, Z. Chem. **3**, 269 (1963).

⁵⁾ R. MASTHOFF, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 252 (1965).

⁶⁾ R. MASTHOFF u. CHR. VIEROTH, Z. Chem. **5**, 142 (1965).

⁷⁾ H. GILMAN u. F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2463 (1926).

⁸⁾ Z. C. GLACET, Bull. Soc. chim. France **5**, 895 (1938).

⁹⁾ R. N. MEALS, J. Org. Chem. **9**, 211 (1944).

¹⁰⁾ D. BRYCE-SMITH u. A. C. SKINNER, Chem. and Ind. **1960**, 1106.

¹¹⁾ D. BRYCE-SMITH u. A. C. SKINNER, J. chem. Soc. [London] **1963**, 577.

¹²⁾ R. MASTHOFF, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **11**, 182 (1964).

¹³⁾ S. T. JOFFE u. A. N. NESMEYANOV, Serie: Methods of Elemento-Organic-Chemistry, Bd. I; The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium, and Barium, Amsterdam 1967 (dort weitere Literatur).

Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber anderen Reaktionspartnern zu studieren¹⁰⁻¹³). Allerdings sind die Reaktionen gemäß $RJ + Ca \rightarrow RCaJ$ (1) viel ausgeprägter von Nebenreaktionen, insbesondere der Wurtz-Kondensation, begleitet als analoge Umsetzungen des Magnesiums, so daß die Formulierung nach Gl. (1) nur bedingte Gültigkeit besitzt.

Tabelle 1

Umsetzungen von Ca-Granalien mit Alkyljodiden in THF. Reaktionszeit 7 Stdn.

Alkyljodid	Reaktionstemp.	Verhältnis Ca:J:R in Lösung	Ganzzahliges korrig. Verhältnis Ca:J:R in Lösung	Formel	Ausbeute an RCaJ in % d. Th.	Gesamtumsatz des eingesetzten Ca in % d. Th.
CH ₃ J	-60 °C	1:1,3:0,7	3:4:2	2RCaJ · CaJ ₂	3,5 %	4,8 %
	-30 °C	1:1:1	1:1:1	RCaJ	7,1 %	7,1 %
	0 °C	1:1,6:0,4	5:8:2	2RCaJ · 3CaJ ₂	3,73%	10,2 %
	+20 °C	1:1,8:0,2	5:9:1	RCaJ · 4CaJ ₂	3,03%	12,5 %
C ₂ H ₅ J	-60 °C	1:2:0	1:2:0	CaJ ₂	0	5,0 %
	-30 °C	1:1,3:0,7	3:4:2	2RCaJ · CaJ ₂	4,19%	6,35%
	0 °C	1:1,5:0,5	2:3:1	RCaJ · CaJ ₂	5,13%	10,4 %
	+20 °C	1:1,7:0,3	7:12:2	2RCaJ · 5CaJ ₂	3,36%	12,0 %
n-C ₃ H ₇ J	-60 °C	1:2:0	1:2:0	CaJ ₂	0	2,28%
	-30 °C	1:1,2:0,8	5:6:4	4RCaJ · CaJ ₂	2,94%	3,8 %
	0 °C	1:1,5:0,5	2:3:1	RCaJ · CaJ ₂	4,81%	8,0 %
	+20 °C	1:2:0,6	17:34:1	RCaJ · 16 CaJ ₂	0,74%	12,2 %
n-C ₄ H ₉ J	-60 °C	1:1:1	1:1:1	RCaJ	1,24%	1,15%
	-30 °C	1:1,4:0,6	5:7:3	3RCaJ · 2CaJ ₂	3,1 %	3,21%
	0 °C	1:1,5:0,5	2:3:1	RCaJ · CaJ ₂	5,08%	9,2 %
	+20 °C	1:1,7:0,3	3:5:1	RCaJ · 2CaJ ₂	3,62%	12,1 %
n-C ₅ H ₁₁ J	-60 °C	0:0:0	0:0:0	—	0	0
	-30 °C	0:0:0	0:0:0	—	0	0
	0 °C	1:1,6:0,4	5:8:2	2RCaJ · 3CaJ ₂	3,72%	4,9 %
n-C ₆ H ₁₃ J	+20 °C	1:1,8:0,2	5:9:1	RCaJ · 4CaJ ₂	1,8 %	11,8 %
	-60 °C	0:0:0	0:0:0	—	0	0
	-30 °C	0:0:0	0:0:0	—	0	0
	0 °C	1:1,6:0,4	5:8:2	2RCaJ · 3CaJ ₂	2,94%	7,75%
	+20 °C	1:1,8:0,2	5:9:1	RCaJ · 4CaJ ₂	1,67%	11,0 %

Die WURTZ-Kondensation ist stark temperaturabhängig und führt als Konkurrenzreaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen nahezu immer auch zur Bildung von CaJ₂. In siedendem THF beispielsweise erhält man aus CH₃J und Calcium stets nur CaJ₂. Bei tieferen Temperaturen wie 0 °C oder -30 °C wird die WURTZ-Kondensation zurückgedrängt, und es entsteht neben CaJ₂ auch RCaJ. Bei -60 °C ist die Bildungsgeschwindigkeit von Alkylcalciumjodiden sehr gering.

Zur Aufklärung des komplexen Reaktionsverlaufes wurden zahlreiche Umsetzungen von metallischem Calcium mit Alkyljodiden bei -60°C , -30°C , 0°C und 20°C vorgenommen und die erhaltenen Lösungen bezüglich ihres Jodid-, Calcium- und Alkylgehaltes analytisch untersucht. Auf eine Aktivierung des Metalls durch Zusätze wie Hg, HgCl_2 oder J_2 wurde generell verzichtet, um Folgereaktionen auszuschließen. Verglichen mit Umsetzungen von z. B. amalgamiertem Calcium waren die Ausbeuten an Alkylcalciumjodiden niedrig, das Reaktionsverhalten der verschiedenen Ansätze konnte jedoch gut miteinander verglichen werden.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Reaktionen von metallischem Calcium mit den untersuchten Alkyljodiden bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zusammengefaßt. Die Tabelle gibt Aufschluß über die $\text{Ca} : \text{J} : \text{Alkyl}$ -Verhältnisse und über die empirische Zusammensetzung $n\text{RCaJ} \cdot m\text{CaJ}_2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$, $m = 0, 1, 2, \dots$) in Lösung bei den verschiedenen Ansätzen.

Ein anschauliches Bild der Unterschiede im Reaktionsverhalten vermitteln die Diagramme 1–4.

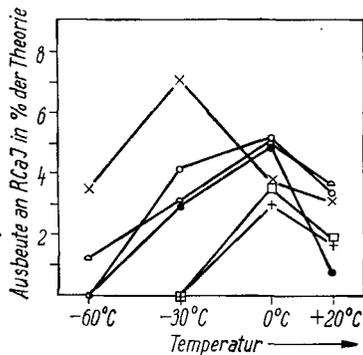


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Ausbeute von Alkylcalciumjodiden.

×, CH_3CaJ ; ○, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ}$;
●, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaJ}$; ◐, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CaJ}$;
□, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ}$; +, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ}$

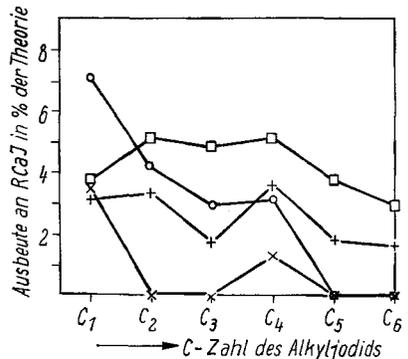


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an Alkylcalciumjodid von der C-Zahl des Alkyljodids bei ×, -60°C ;
○, -30°C ; □, 0°C ; +, 20°C

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeuten der Alkylcalciumjodide von der Reaktionstemperatur. Sie läßt für die Bildung von CH_3CaJ bei -30°C ein Maximum erkennen. Die übrigen Alkylcalciumjodide bilden sich mit den größten Ausbeuten bei 0°C . Innerhalb der Reihen resultieren folgende Ausbeuteabstufungen:

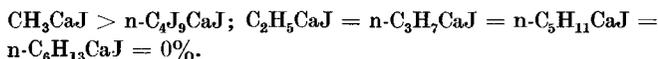
Reaktionstemperatur -60°C : $\text{CH}_3\text{CaJ} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CaJ} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ} = n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaJ} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ} = 0\%$.

Reaktionstemperatur -30°C : $\text{CH}_3\text{CaJ} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ} > \text{n-C}_3\text{H}_7\text{CaJ} > \text{n-C}_4\text{H}_9\text{CaJ} > \text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ} > \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ} = 0\%$.

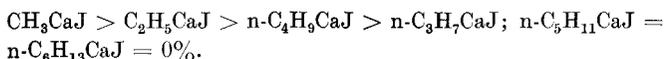
Reaktionstemperatur 0°C : $\text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ} = \text{n-C}_4\text{H}_9\text{CaJ} > \text{n-C}_3\text{H}_7\text{CaJ} > \text{CH}_3\text{CaJ} = \text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ} > \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ}$.

Reaktionstemperatur $+20^{\circ}\text{C}$: $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{CaJ} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ} > \text{CH}_3\text{CaJ} > \text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ} = \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ} > \text{n-C}_3\text{H}_7\text{CaJ}$.

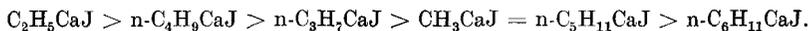
In Abb. 2 ist die Ausbeute am jeweiligen RCaJ bei -60°C , -30°C , 0°C und $+20^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit von der C-Zahl des Alkyljodids dargestellt. Bei -60°C bildet sich CH_3CaJ mit der größten Ausbeute, dann folgt $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{CaJ}$. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{J}$, $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ und $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ reagieren unter den angegebenen Bedingungen nicht zu den entsprechenden Alkylcalciumjodiden, obwohl sie im Falle des $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und des $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{J}$ intermediär entstanden sein sollten, da man CaJ_2 in der Lösung findet. $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ und $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ haben nicht reagiert, was am Fehlen von CaJ_2 erkenntlich ist. Es gilt folgende Reihe der Reaktivitätsabstufungen:



Bei einer Reaktionstemperatur von -30°C gilt folgende Sequenz:



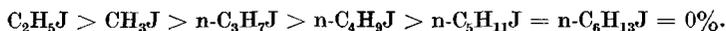
Bei 0°C Reaktionstemperatur erreichen mit Ausnahme für CH_3CaJ die Ausbeuten an Alkylcalciumjodiden jeweils ihre Maximalwerte. Es gilt folgende Abstufung der Reaktivität:



Bemerkenswerterweise liegen die Ausbeuten an RCaJ in den Fällen mit Alkylgruppen ganzzahliger C-Zahl geringfügig höher als für Alkylgruppen mit ungerader C-Zahl (Ausnahme: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ}$).

Dieser Trend verstärkt sich bei Reaktionstemperaturen von 20°C . Die Absolutwerte der Ausbeuten liegen hier allgemein tiefer als bei 0°C , ein Zeichen für die Zunahme der WURTZ-Reaktion in diesem Temperaturbereich.

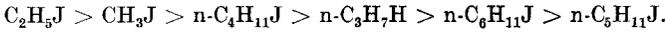
Abb. 3 zeigt, daß mit zunehmender Reaktionstemperatur der Gesamtumsatz des zur Reaktion gebrachten Calciums bei allen Parallelansätzen ansteigt. Bei -60°C zeigen CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ die größte Reaktivität mit 4,8 bzw. 5,0%, es folgt $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{J}$ mit 2,28%, dann $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}$ mit 1,15%, $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ und $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ zeigen keine Reaktion. Die Reaktivität des Calciums bei -60°C gegenüber Alkyljodiden fällt also im Sinne der folgenden Reihe:



Bei -30°C gilt folgende Reaktivitätsabstufung:



die bei 0 °C zu der Sequenz führt:



Auch hier liegt die Reaktivität der Alkyljodide mit gerader C-Zahl höher als bei den um jeweils ein C-Atom kleineren Alkyljodiden, während bei -30 °C Reaktionstemperatur die Reaktivität mit steigender C-Zahl abnimmt. Bei +20 °C nähert sich die Reaktivität der hier untersuchten Alkyljodide einem Grenzwert, geringfügige Unterschiede in Abhängigkeit von der C-Zahl sind noch erkennbar.

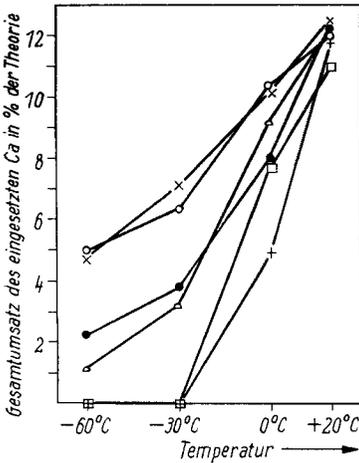


Abb. 3. Gesamtumsatz des Ca in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ×, CH₃J; ○, C₂H₅J; ●, n-C₃H₇J; ○, n-C₄H₉J; □, n-C₅H₁₁J; +, n-C₆H₁₃J

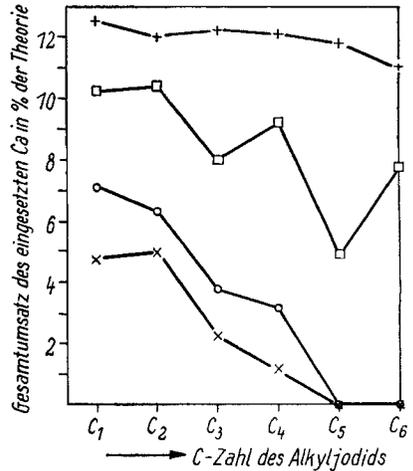


Abb. 4. Gesamtumsatz des Ca in Abhängigkeit von der C-Zahl des Alkyljodids bei ×, -60 °C; ○, -30 °C; □, 0 °C; +, 20 °C

In Abb. 4 ist der Gesamtumsatz des Calciums in Abhängigkeit von der C-Zahl der Alkyljodide bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt. Es ist deutlich sichtbar, daß mit steigender Temperatur — wie zu erwarten — der Gesamtumsatz des Calciums bei Reaktionen mit Alkyljodiden gleicher C-Zahl jeweils zunimmt. Die Isotherme für Reaktionen bei 0 °C zeigt auch hier sehr deutlich den Effekt, daß die Alkyljodide mit gerader C-Zahl eine größere Reaktivität als die um ein C-Atom kleineren Alkyljodide aufweisen.

Für die hier untersuchten Alkylcalciumjodid-Lösungen ist eine zeitabhängige Alkylaktivitätsabnahme charakteristisch. Sie ist im wesentlichen auf eine Folgereaktion mit dem jeweiligen Alkyljodid zurückzuführen, das bei der Herstellung des Alkylcalciumjodids nicht umgesetzt wurde. Die

Reaktion führt hauptsächlich zur Bildung der entsprechenden dimeren Kohlenwasserstoffe und CaJ_2 . Zum geringeren Teil ist die Abnahme der Alkylaktivität auf eine Spaltung des Äthers zurückzuführen. Die hier dargestellten Ergebnisse erfassen nur die durch WURTZ-Kondensation verursachte Abnahme der Alkylaktivität.

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse. Es wurden bei -30°C , 0°C und $+20^\circ\text{C}$ Umsetzungen von Alkyljodiden (C_1-C_6) in THF mit Calciumgranalien vorgenommen. Anschließend wurde unter Argon filtriert, bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen Proben zur Analyse entnommen und die Abnahme der Alkylaktivität bei den jeweiligen Temperaturen zeitabhängig

Tabelle 2
Zeitabhängige Alkylaktivitätsabnahme von Alkylcalciumjodiden

Alkylcalciumjodid	Reaktionstemperatur	Nach Stunden noch vorhandene RCaJ-Konzentration			
		7	24	150	200
CH_3CaJ	20°C	100%	40%	6,6%	3 %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ}$	20°C	100%	42%	8,3%	4,1 %
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaJ}$	20°C	100%	40,5%	7,5%	3,5 %
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CaJ}$	20°C	100%	78%	44%	41 %
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ}$	20°C	100%	42%	11%	7,5 %
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ}$	20°C	100%	44,5%	12,9%	9 %
CH_3CaJ	0°C	100%	50%	21%	18%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ}$	0°C	100%	59%	29%	25%
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaJ}$	0°C	100%	55%	26%	22%
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CaJ}$	0°C	100%	96%	83%	77%
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ}$	0°C	100%	61%	32%	27%
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ}$	0°C	100%	65%	34%	29%
CH_3CaJ	-30°C	100%	72%	51%	48%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CaJ}$	-30°C	100%	90%	58%	64%
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CaJ}$	-30°C	100%	88%	58%	51%
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CaJ}$	-30°C	100%	97%	88%	84%
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CaJ}$	-30°C		keine Reaktion		
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CaJ}$	-30°C		keine Reaktion		

verfolgt. Wie zu erwarten, ist sie am größten bei $+20^\circ\text{C}$ und am geringsten bei -30°C . Vergleicht man die Beständigkeit der Alkylcalciumjodide in Abhängigkeit von der C-Zahl des Alkyljodids, dann gilt folgende Sequenz:



$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CaJ}$ nimmt eine Sonderstellung ein. Es zeigt in den drei untersuchten Temperaturbereichen eine vergleichsweise hohe Stabilität.

Tab. 3 enthält Angaben über die Abnahme der Alkylaktivität um 50% in Stunden.

Die Alkylcalciumjodide mit gerader C-Zahl zeigen im Vergleich zu jenen mit ungerader C-Zahl geringfügig höhere Stabilitäten.

Tabelle 3
Abnahme der Alkylaktivität von Alkylcalciumjodiden um 50% in Stunden

Alkylcalciumjodid	20 °C	0 °C	-30 °C
CH ₃ CaJ	11 Stdn.	17 Stdn.	170 Stdn.
C ₂ H ₅ CaJ	15 Stdn.	36 Stdn.	400 Stdn.
n-C ₃ H ₇ CaJ	13 Stdn.	28 Stdn.	215 Stdn.
n-C ₄ H ₉ CaJ	100 Stdn.	550 Stdn.	600 Stdn.
n-C ₅ H ₁₁ CaJ	17 Stdn.	46 Stdn.	—
n-C ₆ H ₁₃ CaJ	18 Stdn.	56 Stdn.	—

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen wurden unter Argon vorgenommen, das Schutzgas in üblicher Weise durch Cu-Kontakte und P₂O₅ von Sauerstoff- bzw. Wasserspuren befreit. Tetrahydrofuran wurde zunächst über festes KOH abdestilliert, anschließend mit Ketyl-Natrium getrocknet und jeweils vor der Verwendung über eine Kolonne im Argonstrom destilliert. Die Alkyljodide (CH₃J, C₂H₅J, n-C₃H₇J, n-C₄H₉J, n-C₅H₁₁J, n-C₆H₁₃J) wurden unmittelbar vor der Verwendung mit P₂O₅ geschüttelt und sorgfältig fraktioniert.

Das verwendete Calcium stammte von der Firma Riedel de Haen und war granuliert.

Analysenmethoden

Zur Beurteilung der Umsetzungen wurden Alkyl-, Jodid- und Calciumbestimmungen vorgenommen. Die Analysenproben wurden mit Fortuna-Meßpipetten aus dem Reaktionskolben entnommen, die Meßpipetten waren jeweils gründlich mit Argon ausgespült.

Alkyltitration

5 ml der klaren Reaktionslösung wurden unter Argon in einen mit Argon gefüllten 250-ml-ERLENMEYER-Kolben einpipettiert, in dem sich 10 ml 0,1 n HCl und 50 ml luftfreies Wasser befanden. Das THF wurde verkocht, die Lösung abgekühlt und anschließend der Restgehalt an 0,1 n HCl mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Jodidbestimmung

5 ml der Reaktionslösung wurden wie oben in einen ERLENMEYER-Kolben einpipettiert, in dem sich 50 ml luftfreies Wasser befanden. Anschließend wurde das THF verkocht, die Lösung abgekühlt, mit verd. HNO₃ angesäuert, mit 10 ml 0,1 n AgNO₃ versetzt, der AgJ-Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und im Filtrat das überschüssige Silbernitrat mit 0,1 n NH₄SCN nach VOLHARD zurücktitriert.

Calciumbestimmung

5 ml der Reaktionslösung wurden wie oben in einen ERLLENMEYER-Kolben einpipettiert, der 50 ml luftfreies Wasser und 1 ml verd. HCl enthielt. Das THF wurde verköcht, die Lösung abgekühlt, mit etwa 3 ml 5 n KOH versetzt und anschließend das Calcium mit 0,05 m Komplexon-III-Lösung gegen Calcein als Indikator titriert.

Umsetzung von Calcium mit Alkyljodiden in THF

Die Umsetzungen wurden nach folgendem einheitlichen Schema durchgeführt: 4,08 g Calcium (0,1 g-Atom) und 150 ml THF wurden in einen 250-ml-Dreihalskolben anaerob eingetragen. Der Kolben war mit einem Schlifftthermometer und einem Tropftrichter versehen. Er hatte einen seitlichen Ansatz mit Dreiwegehahn, mit dessen Hilfe er evakuiert und mit Argon gefüllt werden konnte. Anschließend wurde die jeweilige Reaktionstemperatur (-60°C und -30°C : Kühlung mit CO_2 -Methanol, 0°C : Kühlung mit Eisbad, 20°C : Temperierung mit Wasserbad) unter Magnetrührung eingestellt. Im Verlauf von jeweils 3 Stunden wurde aus dem Tropftrichter 0,1 Mol des Alkyljodids, gelöst in 35 ml THF, unter ständigem Rühren zugetropft. Der Reaktionsbeginn war durch Gelbfärbung der Lösung erkenntlich. Kurz danach bildeten sich geringe Mengen eines weißen Niederschlages von Calciumjodid. Der Zeitpunkt des jeweiligen Reaktionsbeginns war abhängig von der Reaktionstemperatur und der C-Zahl des Alkyljodids. Die Ansätze wurden nach Zugabe der Gesamtalkyljodidmenge weitere 4 Stunden bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen magnetisch gerührt. Dann wurden unter Argon die Analysenproben entnommen.

Herrn Prof. Dr. H. FUNK und Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB danken wir die die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Halle/Saale, Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle—Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1967.