Ueber Magnesium-Alkyle;
von *Hermann Fleck*¹⁾ aus Philadelphia.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 11. April 1893.)

Von den Gliedern der zweiten Familie der Elemente vermag, so viel wir wissen, nur ein Theil Alkylverbindungen zu bilden; über diese aber sind, was die des Magnesiums anbetrifft, in der Literatur nur wenige Angaben zu finden. Diese Verbindungen sind sogar genauer erst seit 1890 bekannt. Eine blosser Erwähnung ihrer Existenzfähigkeit von Hallwachs und Schafarik²⁾ aus dem Jahre 1858, ferner noch eine Abhandlung von Cahours³⁾ über diesen Gegenstand ist Alles, was bis dahin publicirt worden ist. Die erste eingehendere Untersuchung über diese Verbindungen wurde durch Philipp Löhr⁴⁾ 1890 ausgeführt. Ausser der Darstellung dieser Verbindungen behandelte Löhr ausführlich die Methoden ihrer Erzeugung, ihre Zusammensetzung und ihre charakteristischen Eigenschaften. Die von ihm aus dieser Classe dargestellten Verbindungen sind Magnesium-Dimethyl-, -Diäthyl- und -Dipropyl. Sie stehen in ihren physikalischen Eigenschaften einander sehr nahe und sind durch ihre Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, unterscheiden sich aber von den entsprechenden Zink- und Quecksilberverbindungen sehr wesentlich durch ihre Unschmelzbarkeit und Nichtflüchtigkeit und durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Auf Veranlassung von Prof. Dr. Lothar Meyer habe ich die Untersuchung von Dr. Löhr fortgesetzt und auf die aromatischen Verbindungen des Magnesiums ausgedehnt.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Tübingen 1892.

²⁾ Diese Annalen **109**, 206.

³⁾ Diese Annalen **114**, 240.

⁴⁾ Inaug.-Dissert., Tübingen 1889; diese Annalen **261**, 72.

Magnesium-Methyl und -Aethyl wurden für diese Arbeit aus den entsprechenden Quecksilber-Verbindungen nach der Methode von Löhr dargestellt.

Enge, dünnwandige, an beiden Enden ausgezogene Röhren wurden gewogen und mit dem Quecksilberalkyl durch Einsaugen mittelst eines kleinen Gummiballs gefüllt, der mit einem Gummischlauch versehen war. Nach dem Zuschmelzen und Wägen der Alkylmengen, gewöhnlich 10—12 g, wurde die Röhre mit einem kleinen Ueberschuss über den berechneten Betrag trockenen Magnesiumpulvers in eine äussere, 30 cm lange Röhre gestellt. Die äussere Röhre wurde dann in eine feine Capillare ausgezogen, luftleer gemacht, zugeschmolzen und die innere Röhre hierauf zertrümmert. Das Ganze erhitzte man auf die erforderliche Temperatur $1-1\frac{1}{2}$ Tage lang.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf verschiedene Amalgame.

Nachfolgende Experimente wurden in der Absicht angestellt, die Einwirkung der Jodalkyle auf verschiedene Amalgame und Legirungen, welche metallorganische Verbindungen bilden, zu studiren, um womöglich die Anwendung der giftigen Quecksilberverbindungen zu umgehen.

Magnesiumamalgam und Jodäthyl. — Zur Darstellung des Amalgams wurden in einer schwer schmelzbaren Glasröhre von etwa 20 cm Länge 50 g Quecksilber bis auf den Siedepunkt erhitzt und 2 g trockenen Magnesiumpulvers in kleinen Portionen nach und nach zugefügt. Da das Amalgam, welches sich auf der Oberfläche bildet, den weiteren Contact zwischen den Metallen verhindert, schüttelt man, um eine vollständige Amalgamirung zu sichern. Das auf diesem Wege erhaltene Amalgam krystallisirt oft aus, wenn es langsam erkaltet. Es zersetzt heftig Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Magnesiumhydrat. Beim Liegen an der Luft schwärzt es sich. In die Röhre, welche das so bereitete Amalgam enthielt, wurde ein kleines, verschlossenes Rohr mit 15 g Jodäthyl eingeschlossen und nach dem Auspumpen der

Luft aus dem äusseren Rohre das innere zerbrochen. Die Reaction findet in der Kälte unter beträchtlicher Entwicklung von Wärme und Bildung einer weissen Kruste statt. Indessen ist eine Temperatur von 100° nöthig, um den vorhandenen Betrag Jodäthyl vollständig zu zersetzen. Nach dem Oeffnen der Röhre entwickelten sich grosse Mengen Gas. Die rückständige weisse Masse brannte in der Luft und zersetzte mit grosser Heftigkeit Wasser, wobei sich Magnesiumhydrat bildete. Die bei der letzteren Reaction entweichenden Gase verbrannten mit einer wenig leuchtenden, wasserstoffhaltigen Flamme. Es ist deshalb kein Zweifel, dass sich Magnesiumäthyl gebildet hatte. Da Magnesiumäthyl in einer Mischung von Aether und Benzol löslich ist, was ich leider erst am Ende meiner Untersuchung beobachtete, so gewährt dies vielleicht eine bequeme Methode zur Darstellung von Magnesiumalkylverbindungen in der Fettreihe. Indessen ist der Verlust durch Gasbildung auf alle Fälle erheblich.

Aluminiumamalgam und Jodäthyl. — Quecksilber bis zu seiner Siedetemperatur erhitzt, reagirt nur oberflächlich auf Stücke von Aluminiumblech. Grössere Mengen des Amalgams werden gebildet, wenn man dem siedenden Quecksilber kleine Mengen Aluminium-Feilspähne zufügt. Denn obgleich noch ein Theil unveränderter Feilspähne zurückbleibt, tritt doch eine genügende Menge mit dem Quecksilber in Verbindung.

Wenn man das Amalgam der Einwirkung der Luft aussetzt, so oxydirt es sich. Wenn Jodäthyl und Aluminiumamalgam in einer geschlossenen Röhre zusammengebracht werden, so geht in der Kälte keine Reaction vor sich. Bei 130° wird der Inhalt braun und es bildet sich eine grosse Menge Gas, so dass beim Oeffnen der Röhre ein beträchtlicher Druck beobachtet wird. Eine sehr kleine Menge Flüssigkeit wurde gebildet, welche Aluminium enthielt. Der grössere Theil der Masse bestand aus Quecksilberjodür und Jodaluminium.

Zinkmagnesium-Legirung und Jodäthyl. — Ein 10 g schweres Stück Magnesium wurde in einem Porzellantiegel er-

hitzt und, nachdem es geschmolzen war, ein gleich schweres Quantum geschmolzenes Zink zugesetzt. Die Legirung zerbröckelt und pulverisirt sich leicht. Die Reaction mit Jodäthyl ist bei 120° eine vollständige. Jedoch entsteht dabei ein beträchtlicher Druck, so dass vor dem Oeffnen die Röhre stark abgekühlt werden muss. Magnesiumäthyl wird nur in kleinen Mengen gebildet, der grössere Theil der Masse setzt sich aus Jodmagnesium und Jodzink zusammen.

Magnesiumcadmium-Legirung und Jodäthyl. — Diese Legirung wird einfach dargestellt, indem man Magnesiumstücke schmilzt und Cadmium zufügt. Jodäthyl wirkt auf dieselbe in der Kälte nicht ein. Bei 120° verschwindet die Flüssigkeit und der Inhalt der Röhre wird gelb. Wenn man in einem Gemisch von Schnee und Salz dasselbe stark abkühlt, condensiren sich grosse Mengen Gas zu einer Flüssigkeit, welche ohne Zweifel normales Butan ist, das bei $+1^{\circ}$ siedet. Nebenbei bildeten sich andere Kohlenwasserstoffgase, welche wiederholt das Zerspringen der Röhre verursachten. Die Masse in der Röhre erwies sich als Jodcadmium und Jodmagnesium.

Die Einwirkung von Wasser auf Magnesiumdiäthyl,

Magnesiumdiäthyl wurde nach der Löhr'schen Methode dargestellt und gemischt mit etwas von dem neben ihm entstehenden Magnesiumamalgam verwendet. Es wurden 1,5 g der gemischten Substanz in eine Flasche von 250 ccm Inhalt gebracht, welche mit trockenem Stickgas gefüllt war. Die Flasche war mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, durch welchen ein Scheidetrichter und eine kleine Röhre zum Auffangen des Gases gingen. Die Flasche wurde etwas geneigt und die Substanz so gelagert, dass das Wasser, welches durch den Trichter eintrat, längs der Flaschenwand langsam auf die Substanz herunterrieselte. Wenn man das Wasser direct auf das Magnesiumäthyl fallen lässt, so brennt dieses

und verkohlt sogleich. Nachdem das erzeugte Gas das Stickgas verdrängt hatte, wurde der Rest über Quecksilber aufgefangen.

Die Analyse des Gases wurde bei vermindertem Druck⁵⁾ ausgeführt und ergab Folgendes:

	V	P	t	V. b. 0° u. 1 mm
		mm		
Anfangs-Volum (A)	60,2	0,0720	16,9°	4,082
+ O ₂	192,75	0,2069	17,0°	37,544
nach der Explosion	173,6	0,1838	16,7°	30,070
— CO ₂	160,05	0,1717	16,5°	25,916
+ H ₂	285,7	0,2930	16,5°	78,944
nach der Explosion	46,25	0,0614	16,9°	2,674

Hieraus ergibt sich ferner für 0° und 1 m:

Anfangs-Volum (A)	4,082
Erste Contraction (C)	7,474
Kohlensäure (K)	4,154
Zweite Contraction (C ₁)	76,270

Aus der zweiten Contraction ergibt sich ein Gehalt von:

$$2,674 - 2,181 = 0,493 \text{ N}_2.$$

Dieses Stickgas ist vom Anfangsvolum abzuziehen, um das brennbare Gas zu erhalten:

$$B = A - 0,493 = 4,082 - 0,493 = 3,589.$$

Dies verbrauchte zur Verbrennung an Sauerstoff:

$$33,462 - 25,423 = 8,039 \text{ O}_2.$$

Berechnen wir alles auf ein Volum brennbaren Gases, so erhalten wir:

$$n = \frac{K}{B} = 1,157; m = 2 \left(\frac{C}{B} - 1 \right) = 2 \cdot 1,082 = 2,164$$

also

$$C_{1,157} \text{ H}_{2 \cdot 2,164} = C_{1,157} \text{ H}_{4,328}.$$

Aus diesen Zahlen ersehen wir, dass kein einfaches Gas, sondern ein Gemisch vorliegt, da die Zahlen in keinem einfachen Verhältnisse zu einander stehen.

⁵⁾ Diese Annalen **226**, 87.

Es ergibt sich aber $m - n = 2,164 - 1,157 = 1,007$, also sehr nahe: $m - n = 1$, d. h. wir haben ein Gemisch, das nur Paraffin und Wasserstoff enthalten kann. Welches Paraffin aber im Gemisch ist, entscheidet diese Analyse nicht. Nehmen wir Aethan neben Wasserstoff an, so haben wir, da Aethan zwei Volumen CO_2 giebt,

$$\frac{1,160}{2} = 0,58 \text{ Volum } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ und } 0,42 \text{ Volum } \text{H}_2.$$

Nehmen wir Butan an, so ergibt sich:

$$\frac{1,160}{4} = 0,29 \text{ Volum } \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ und } 0,71 \text{ Volum } \text{H}_2.$$

Die Frage, welches Paraffin vorliegt, lässt sich durch Bestimmung des Wasserstoffs entscheiden. Diese wurde nach Hempel's Methode über Wasser ausgeführt.

Von 50 ccm Gas absorbirte oxydirt Palladium 21,5 ccm Wasserstoff oder 43 Volumen H_2 auf 100 Volumen Gas. Dies entspricht sehr nahe 0,58 Volumen Aethan und 0,42 Volumen Wasserstoff nach der ersten Formel. Die Reaction des Wassers auf Magnesiumäthyl findet also gemäss folgender Gleichung statt:

Der vorhandene Wasserstoff rührt aus der Einwirkung des beigemengten Magnesiumamalgams auf das Wasser her.

Einwirkung von Magnesiumdimethyl auf Acetylchlorid.

Zinkmethyl und Acetylchlorid wirken auf einander verschieden ein, je nach den Bedingungen, unter denen die Reaction vor sich geht. Nach Freund⁶⁾ erhält man Ketone, wenn auf ein Molekulargewicht gut abgekühltes Zinkalkyl zwei nach und nach hinzugefügte Molekulargewichte Säurechlorid einwirken und das Product sofort mit Wasser zersetzt wird.

Butlerow⁷⁾ fand, dass unter wenig modificirten Bedingungen Trimethylcarbinol und andere tertiäre Alkohole entstehen.

⁶⁾ Diese Annalen **118**, 1.

⁷⁾ Diese Annalen **144**, 20.

Man hätte nun vermuthen können, dass Magnesiummethyl auf Acetylchlorid ebenso einwirken würde, und ferner dass die einfachere Reaction, nämlich die Bildung von Aceton leicht erfolge. Diese Voraussetzung bestätigt sich indessen nicht. Unter keiner Bedingung konnte Aceton in dem Product, welches zum grösseren Theil aus Trimethylcarbinol bestand, nachgewiesen werden.

Da Magnesiumamalgam und Acetylchlorid selbst bei der Siedetemperatur des letzteren nicht auf einander reagiren, so wurde das nach der Löhr'schen Methode dargestellte Magnesiummethyl nicht weiter gereinigt. Der Apparat bestand aus einer Flasche von 250 ccm Inhalt, in welche durch einen doppelt durchbohrten Kork ein Rückflusskühler und ein kleiner Scheidetrichter einmündeten. Das Ende des Kühlers wurde mit einer grossen Flasche, die ausserdem mit einem freimündenden Rohre versehen war, verbunden. Nachdem der ganze Apparat mit trockenem Stickgas gefüllt war, liess man ungefähr 100 ccm alkohol- und wasserfreien Aether eintreten. Die von der Darstellung her luftleere Röhre mit dem Magnesiummethyl wurde mit der Vorsicht geöffnet, dass nur ein Stickgasstrom in sie eindringen konnte und der Inhalt rasch in den Aether der Flasche hineingebracht. Die letztere war während dieser Zeit vom übrigen Apparate losgelöst. Nachdem die Theile wieder verbunden waren, ward der Apparat von neuem mit Stickgas gefüllt. Zwei Molekulargewichte Acetylchlorid auf eins von Magnesiummethyl wurden nun langsam durch den Trichter hinzugefügt und unterdessen die Flasche stark abgekühlt. Die Reaction ging unter Zischen und Abscheidung einer weissen, flockigen Masse vor sich. Nach dem Abdestilliren des Aetherüberschusses blieb ein weisser Kuchen zurück. Wenn derselbe unmittelbar mit Wasser in Berührung kommt, so entwickelt sich ein Gas von unangenehmem Geruch, zugleich wird eine Flüssigkeit abgeschieden, welche nach wiederholter Destillation bei 80° siedet. Weder durch Natriumdisulfit noch durch Hydroxylamin liess sich eine Spur Aceton nachweisen. Mit

Schwefelsäure (ein Mol.-Gew. H_2SO_4 auf zwei Mol.-Gew. H_2O) entstand Isobutylen, welches durch ein Gemisch von drei Molekulargewichten H_2SO_4 und zwei H_2O absorbirt wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man wieder Trimethylcarbinol. Nebenbei bilden sich höhere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die bei $70-72^\circ$ siedend³⁾. Der Schmelzpunkt der bei 80° siedenden Flüssigkeit war -27° . Obgleich dies für Trimethylcarbinol viel zu niedrig ist, so bietet eine Erklärung dafür der Umstand, dass die bei der Reaction sich bildenden kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation nicht ganz abgesondert werden konnten.

Eine Dampfdichte-Bestimmung nach Hofmann bei Anwendung von Wasserdampf als Heizmittel ergab, dass 0,0298 g Substanz bei 99° und einem Druck von 0,1905 m Quecksilber (0^0) ein Volumen von 56,2 ccm erfüllten. Ein gleiches Volumen Luft, unter denselben Bedingungen gemessen, würde

$$\frac{1,293 \cdot 0,0526 \cdot 0,1905 \cdot 273}{0,76 \cdot 372} = 0,01251 \text{ g}$$

wiegen. Daraus ergibt sich die Dichte

$$d = \frac{0,0298}{0,01251} = 2,382$$

und das Molekulargewicht zu

$$2,382 \cdot 28,87 = 68,76,$$

während es sich nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ zu 74 berechnet.

Wird Jodwasserstoffgas in ein Gemisch der Verbindungen und Jodwasserstoffsäure geleitet, so bildet sich die charakteristische, nach Petroleum riechende Verbindung, die aus Tertiärbutyljodid besteht. Nach der Reinigung mit einem Stück Aetzkali gab eine Jodbestimmung nach der Methode von Carius:

	Gewicht der Substanz 0,6555 g,	
	„ des AgJ 0,8278 g.	
Berechnet für		Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{J} \end{array}$	
J	68,94	68,34

³⁾ Butlerow, diese Annalen 144.

Es ist deshalb wohl nicht zweifelhaft, dass die Reaction des Magnesiumdimethyls auf Acetylchlorid analog der von Butlerow beobachteten stattfindet.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Magnesiumdiäthyl.

Man hätte vermuthen können, dass zwischen Magnesiumdiäthyl und Aetylchlorid eine vollkommen analoge Reaction eintreten würde, indem sich Diäthylmethylcarbinol bildete.

Hier bildet indessen das Magnesiumdiäthyl eine entschiedene Ausnahme; denn höchst auffallender Weise war die entstehende Verbindung ganz dieselbe wie diejenige der vorhergehenden Reaction, nämlich Trimethylcarbinol, während nicht eine Spur Diäthylmethylcarbinol sich nachweisen liess.

In die Flasche des schon oben beschriebenen Apparates wurden 100 ccm wasser- und alkoholfreien Aethers gebracht, ferner der Inhalt einer Röhre mit 5 g Magnesiumdiäthyl, und dann die berechnete Menge Acetylchlorid zugesetzt. Die Einwirkung ist vollständig analog jener von Magnesiumdimethyl und Acetylchlorid. Es bildet sich eine weisse Masse, nachdem der Aether abgeschieden ist, und wird diese mit Wasser zersetzt, so ergiebt sich eine Flüssigkeit, die nach Campher riecht und bei 80° siedet. Diese Flüssigkeit gleicht in jeder Beziehung jener, welche bei der vorher dargelegten Reaction beschrieben wurde.

Hier bildeten sich auch Kohlenwasserstoffe, von denen die Flüssigkeit weder durch Destillation, noch durch fractionale Krystallisation ganz befreit werden konnte. Die Reaction wurde zu verschiedenen Malen immer mit demselben Ergebnisse ausgeführt, allein die bedeutende Schwierigkeit der Darstellung grösserer Mengen der Substanz hielt mich von einer weiteren Untersuchung derselben ab. Ich lasse daher diese ganz auffallende Beobachtung vor der Hand unaufgeklärt.

Magnesiumdiphenyl.

Behufs Darstellung einer Magnesiumalkylverbindung in der aromatischen Reihe wurden Reactionen ähnlich denen in der

Fettreihe ausgeführt. Eine luftleer gepumpte und zugeschmolzene Röhre mit 50 g Magnesiumamalgam und 20 g Brombenzol wurde stärker und stärker erhitzt, bis zuletzt sich das Brombenzol vollständig zersetzt hatte. Es ergab sich eine braune Verbindung, bei deren Behandlung mit Aether man eine zähe Flüssigkeit von Bromquecksilber und Brommagnesium erhielt. Die ätherische Lösung ergab nach dem Verdunsten reine Krystalle von Diphenyl. Keine Spur von Magnesiumalkyl hatte sich gebildet. Zu denselben Ergebnissen kommt man mit Jodbenzol. Das Product besteht dann aus Quecksilber-Magnesiumjodid und Diphenyl.

Darstellung. — Wird eine Mischung von trocknen Magnesium-Feilspähnen und Quecksilberdiphenyl bis auf den Siedepunkt des letzteren in einem Reagenzgläschen erhitzt, so dehnt sich die Masse aus und bildet ein voluminöses weisses Pulver. Dieses von einem Ueberschuss an Quecksilberdiphenyl mittelst heissen Benzols befreite Pulver entzündet sich in trockenem Zustande ganz von selbst an der Luft. Da diese magnesiumhaltige Verbindung den Alkylmagnesiumverbindungen in der Fettreihe sehr nahe steht, so empfiehlt sich zu ihrer Darstellung in grösseren Mengen folgende Methode:

In eine leicht schmelzbare Glasröhre von $1\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und circa 40—50 cm Länge wurden 10 g Quecksilberdiphenyl und etwas mehr als der berechnete Betrag trocknes Magnesiumpulver gebracht. Die Röhre wird in eine feine Capillare ausgezogen, ausgepumpt und verschlossen. Bei 200° tritt eine vollständige Reaction ein, deren Ergebniss eine voluminöse weisse Masse ist, welche die ursprüngliche nicht selten drei Mal an Volum übertrifft. Ueber 210° erhitzt, verkohlt die Verbindung. Es ist deshalb nothwendig, die Reactionstemperatur zwischen diesen zwei Temperaturen fünf oder sechs Stunden lang zu erhalten. Das hierbei erhaltene Product entzündet sich von selbst an der Luft, mit Benzol bedeckt zieht es die Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet Magnesiumhydrat, so dass sich ein Fehler von 2—3 pC. ergibt, wenn

die Analysen in feuchter Luft ausgeführt werden. Diese Eigenschaft des Stoffes erschwerte seine Trennung von dem Magnesiumamalgam und einem kleinen Ueberschusse von Quecksilberdiphenyl. Zur Reinigung der Verbindung verwandte ich anfangs einen Apparat, in welchem in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff das leichtere Magnesiumphenyl von dem schweren Amalgam abgeschlämmt und von dem Benzol durch Filtriren getrennt werden konnte.

Die Anwendung dieses Apparats beschränkte sich jedoch auf einige Versuche, da ein noch besseres Mittel zur Reinigung gefunden wurde. Denn obgleich das Magnesiumdiphenyl in Schwefelkohlenstoff, in Aether und Benzol unlöslich ist, so fand sich doch später, dass dasselbe in einer Mischung von Aether und Benzol leicht löslich ist. Zur Reinigung mittelst dieses Lösungsmittels wird die luftleere Röhre unter Benzol geöffnet und in einem Wasserbade erhitzt. Dadurch wird ein etwaiger Ueberschuss von Quecksilberdiphenyl gelöst. Nach wiederholtem Waschen, wobei aber dafür gesorgt ist, den Zutritt von Feuchtigkeit zu vermeiden, wird ein Gemisch von gleichen Volumen Benzol und Aether hinzugefügt. Wird die nun entstehende klare Lösung vom Magnesiumamalgam abgegossen und in einem Stickstoffstrome verdunstet, so hinterlässt sie einen leichten grauen Rückstand, welcher alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz aufweist. Eine Analyse ergab Folgendes:

3,3054 g Substanz wurden durch Wasser von 0° zerlegt und das erhaltene $Mg(OH)_2$ in HCl aufgelöst, gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Gewicht des $Mg_2P_2O_7$ 2,0347 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{Mg} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
Mg	13,48	13,31

Die untersuchte Verbindung ist also Magnesiumdiphenyl.

Einwirkung von Wasser. — 5 g Magnesiumdiphenyl, zuvor nach der angegebenen Methode gereinigt, wurden in einem Stickstoffstrome auf 150° erhitzt, um etwa beigemischtes Benzol

vollständig zu entfernen. Die Masse wurde dann mit einer Schicht wasserfreien Aethers bedeckt und das Ganze mit einer Kältemischung umgeben. In den Aether wurden langsam Eisstücke geworfen. Selbst wenn diese Vorsichtsmassregeln getroffen werden, tritt eine sehr heftige Reaction ein und die Temperatur steigt ganz bedeutend. Das Ergebniss der Reaction wurde destillirt und das unter 100° Uebergehende aufgefangen. Der Rückstand bestand aus Magnesiumhydrat. Das Destillat, welches in der Kältemischung bis zur vollständigen Verdunstung des Aethers blieb, ergab eine Flüssigkeit mit Benzolgeruch. Nach einem Zusatz von concentrirter Salpetersäure bemerkte man eine Reaction, und auf Zusatz von Wasser schied sich eine Schicht durch den Geruch leicht erkennbaren Nitrobenzols ab. Das Wasser wirkt daher auf Magnesiumdiphenyl gemäss folgender Gleichung:

Einwirkung von Sauerstoff. — Direct der Luft ausgesetzt entzündet sich das Magnesiumdiphenyl und verbrennt unter Hinterlassung von Magnesiumoxyd und verkohlten Substanzen. Um die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Verbindung zu beobachten ist erforderlich, die Reaction in der Weise zu modificiren, dass die Oxydation allmählich stattfindet. Dazu wurden 5 g gereinigtes Magnesiumdiphenyl mit 200 ccm wasserfreiem Benzol in einer Flasche überschüttet und letztere durch einen Stopfen mit Chlorcalciumröhre verschlossen, um jede Absorption von Feuchtigkeit, welche das Product zersetzen würde, zu verhindern. So wurde es der Einwirkung der Luft drei Monate lang ausgesetzt, nach dieser Zeit hatte sich das weisse Magnesiumdiphenyl vollständig in eine leichte braune, flockige Masse verwandelt. Die Masse wurde von der überschüssigen Flüssigkeit abfiltrirt, getrocknet und mit Salzsäure behandelt. Es trat dann eine Zersetzung ein, als deren Resultat sich eine schwammige Substanz ergab, welche sich

beim Erhitzen vollständig auflöste und eine nach Phenol riechende Flüssigkeit ergab. Beim Zusatz von Kalilauge wurde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ niedergeschlagen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und dann Brom zugefügt, worauf sich der charakteristische, nach Tribromphenol riechende Niederschlag bildete. Sehr wahrscheinlich wirkt der Sauerstoff auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung:

Einwirkung von Brom. — In der Fettreihe kennt man bis jetzt keine Verbindungen des Magnesiums wie BrMgC_2H_5 , ähnlich dem BrZnC_2H_5 u. s. w. In der aromatischen Reihe sind diese Verbindungen besonders charakteristisch für Quecksilber, welches bei Einwirkung von Halogenen auf Quecksilberdiphenyl äusserst feste Verbindungen wie BrHgC_6H_5 bildet⁹⁾. Um die Eigenschaften des Magnesiumdiphenyls in dieser Beziehung kennen zu lernen, wurden 4 g im Stickstoffstrome gereinigtes und getrocknetes Magnesiumdiphenyl mit einer Schicht wasserfreien Aethers bedeckt, dann langsam Brom zugefügt und bis zur Vollendung der Reaction das Ganze in eine Kältemischung gestellt.

Es trat eine sehr heftige Reaction mit bedeutender Steigerung der Temperatur ein. Dabei schlug sich eine weisse, flockige Masse nieder. Nach dem Verdunsten des Aethers und des kleinen Ueberschusses an Brom blieb noch ein ziemliches Volum einer nach Brombenzol riechenden Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 151° bei 733 mm Druck im Gewicht von 7,665 g. 5,53 g Brombenzol ergeben sich, wenn die Reaction folgendermassen eintritt:

Dagegen berechnen sich 7,05 g Brombenzol bei der Reaction nach folgender Gleichung:

⁹⁾ Dreher und Otto, diese Annalen **154**, 93.

Es ist deshalb anzunehmen, dass die letztere Reaction statthatte, und dass eine beständige Verbindung entsprechend der Formel BrHgC_6H_5 nicht gebildet wurde. Der bei der Reaction gebildete Niederschlag ist ganz in Wasser löslich und besteht aus Magnesiumbromid.

Das Magnesiumdiphenyl bei höherer Temperatur.

Bei der Darstellung des Magnesiumdiphenyls bilden sich bei einer Temperatur über 210° allmählich braune, theerartige Körper. Um diese zu untersuchen, wurden 5 g Magnesiumdiphenyl in einer geschlossenen Röhre auf 280° erhitzt, bis die ganze Masse zersetzt war. Ein grösserer Theil der braunen Substanz löste sich in Benzol auf und bildete eine dunkle, fluorescirende Flüssigkeit. Nach ihrer Verdampfung krystallisirten unreine Platten von Diphenyl aus, welche nach wiederholter Krystallisation bei 69° schmolzen.

Einwirkung von Benzalchlorid. — Magnesiumdiphenyl und Benzalchlorid erzeugen zusammen Triphenylmethan. In eine leicht schmelzbare Glasröhre lässt man 5 g Magnesiumdiphenyl und 20 ccm wasserfreies Benzol treten. Darauf wird eine äquivalente Menge Benzalchlorid in einer kleinen geschlossenen Röhre hinzugebracht. Wenn man das Ende der Röhre in eine Kältemischung bringt bis die Flüssigkeit fest geworden ist, kann man die Röhre zuschmelzen. Die innere Röhre wird dann zertrümmert. Unter beträchtlicher Erwärmung des Inhalts der Röhre ging die Reaction ohne Hülfe äusserer Erwärmung vor sich. Nachdem sie drei Stunden lang auf 100° erhitzt worden, wurde die Röhre geöffnet und die blaue fluorescirende Flüssigkeit verdampft, nachdem das gebildete Magnesiumchlorid abfiltrirt worden. Es bleibt eine dunkle, dicke Substanz zurück, welche beim Abkühlen fest wurde und unter 100° schmolz. Auf 350° erhitzt, destillirte eine gewisse Quantität der Substanz ab und erstarrte im Kühlrohre. Sie krystallisirt

aus Benzol in Platten, die in Pulver zerfallen, sobald sie der Luft ausgesetzt werden. Die Krystalle wurden in concentrirter Salpetersäure aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein leichter gelber Niederschlag aus. Diese Substanz konnte kaum etwas anderes als Trinitrotriphenylmethan sein. Sie löste sich in Eisessig auf und wurde durch Zinkstaub reducirt unter Bildung einer roth gefärbten Lösung. Wurde weiter reducirt bis zum Verschwinden der rothen Färbung, so fiel auf Zusatz von Ammoniak ein grauer Niederschlag, der auf Platinblech zusammen mit concentrirter Salzsäure leicht erhitzt, Pararosanilin ergab. Die Einwirkung des Benzalchlorids auf Magnesiumdiphenyl erfolgt demnach nach der Gleichung:

Einwirkung von Phosphortrichlorid. — Quecksilberdiphenyl und Phosphorchlorür wirken auf einander bei 180° ein, indem sie Quecksilberphenylchlorid und Phosphenylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ bilden¹⁰⁾. Nach der leichten Zersetzbarkeit der Magnesiumverbindung war zu vermuthen, dass Magnesiumdiphenyl mit zwei Molekulargewichten Phosphorchlorür in Verbindung treten könnte, um Magnesiumchlorid und zwei Molekulargewichte Phosphenylchlorid, gemäss folgender Gleichung zu bilden:

Es war dies indessen nicht der Fall, sondern die Umsetzung fand zwischen einer gleichen Anzahl von Molekulargewichten statt, indem das Magnesiumdiphenyl zwar vollständig zu Chlorid umgesetzt wurde, jedoch unter Bildung von Diphenyl-Phosphorchlorür $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ gemäss der Gleichung¹¹⁾:

In einer Reihe von Versuchen, welche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, konnte keine Spur Phosphenyl-

¹⁰⁾ Michaelis und Graef, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 922.

¹¹⁾ Michaelis, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1304.

chlorid aufgefunden werden. Nebenproducte wurden ebenfalls gebildet, konnten aber wegen ihrer Zersetzung durch Feuchtigkeit und der Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln zur weiteren Untersuchung nicht mehr gereinigt werden. 10 g Magnesiumdiphenyl wurden von jedem Ueberschuss an Quecksilberdiphenyl durch Waschen mit heissem Benzol in dem oben beschriebenen Apparate vollkommen gereinigt. Die Röhre mit dem flockigen Magnesiumdiphenyl, das im Benzol suspendirt war, wurde in eine Kältemischung gestellt und zwei Molekulargewichte Phosphorchlorür langsam zugefügt. Die Reaction geht unter bedeutender Temperaturerhöhung und einem krachenden Geräusch vor sich. Der weisse, flockige Niederschlag, der sich gebildet hatte, wurde aus der überlagernden Flüssigkeit in einem Strom von trockner Kohlensäure abfiltrirt. Ein Rest von Phosphorchlorür in dem Filtrat zeigte, dass nicht ganz zwei Molekulargewichte verbraucht worden waren. Die überschüssige Flüssigkeit bestand, nachdem Benzol und Phosphorchlorür abdestillirt waren, aus mehreren Cubikcentimetern einer öligen Flüssigkeit, die beim Aussetzen an feuchte Luft nadelförmige Krystalle bildete. In Berührung mit Wasser zeigte dagegen die Flüssigkeit kaum eine Einwirkung, nur ihre Oberfläche wurde ganz leicht angegriffen. Nach Zusatz von Salpetersäure löste sich das Oel beim Erhitzen auf und beim Abkühlen setzten sich weisse Nadeln an, mit einem Schmelzpunkt von 176° . Von den drei Verbindungen, deren Vorhandensein man nach der Reaction vermuthen konnte, nämlich Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$, Diphenylphosphorchlorid, $(C_6H_5)_2PCl$ und Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$, wird das erste heftig von Wasser angegriffen, giebt dabei phosphenyliche Säure, die bei 70° schmilzt und in Blättchen auskrystallisirt¹²⁾. Diese Säure ist in heissem Wasser löslich. Das zweite Chlorid wird von Wasser kaum angegriffen, aber verdünnte Salpetersäure verändert es in Diphenylphosphinsäure, $(C_6H_5)_2POOH$. Letztere ist zwar

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1688.

in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnter Salpetersäure löslich, krystallisirt aus dieser Lösung in Nadeln und schmilzt bei 174° . Triphenylphosphin giebt keine so beschaffene Säure. Weitere Reactionen zur Charakteristik der beiden Säuren sind: 1) Die erstere bildet ein Silbersalz beim Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes. Dieses Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen in wässriger Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber. 2) Quecksilberchlorid wird durch sie reducirt. Unter ähnlichen Bedingungen giebt die zweite Säure ein festes, in reinem Wasser lösliches Silbersalz. Mit Quecksilberchlorid erhält man keinen Niederschlag.

Die Nadeln, die sich bei der Reaction bildeten, besaßen nun alle die Eigenschaften der zweiten Säure.

Eine Analyse ergab Folgendes:

	Gewicht der Substanz 0,3379 g,
	Gewicht des $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1930 g.
Berechnet für	Gefunden
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO.OH}$	
Phosphor 14,22	15,88

Trotz dieser etwas grossen Abweichung lassen die Differenz zwischen den Beträgen des Phosphors in den beiden Säuren und die beobachteten Reactionen keinen Zweifel, dass die Säure Diphenylphosphinsäure war und dass Diphenylphosphorchlorür bei der Reaction gebildet wird. Um die Ausbeute an Phosphorylchlorür zu vergrössern, wurde die Reaction bei höherer Temperatur ausgeführt. Dazu wurden 5 g gereinigtes Magnesiumdiphenyl mit etwa 10 ccm wasserfreiem Benzol überdeckt und die Röhre mit den Substanzen in eine Kältemischung gestellt, bis die Masse erstarrt war. Die Röhre wurde in eine feine Capillare ausgezogen und das erforderliche Quantum Phosphorchlorür durch dieselbe durch abwechselndes Erhitzen der oberen Theile der Röhre und Wiederabkühlen hinzugefügt. Die Röhre wurde dann zugeschmolzen und acht Stunden lang auf 130° erhitzt. Das Ergebniss in diesem Falle war nicht besser als vorher. Setzt man eine Lösung von

Magnesiumdiphenyl zu einem Ueberschuss von Phosphorchlorür, so kann man eine bessere Ausbeute erhalten. 7 g Magnesiumdiphenyl, in Benzol aufgeschlämmt, liess man in eine abgekühlte Lösung von Phosphorchlorür in Benzol langsam zutropfeln. Die Reaction fand rasch unter Bildung eines weissen, flockigen Niederschlags statt. Nach dem Abfiltriren kann man das Chlorid aus dem Filtrat erhalten. Bei allen diesen Reactionen enthielt der Niederschlag neben Magnesiumchlorid grosse Mengen von complicirten Phosphorverbindungen. Analysen dieser Rückstände zeigten, dass der Procentsatz von Mg von 5,37—15,8 und der des Chlors von 28,01—35,3 pC. variirte. Die Feuchtigkeit zersetzte diese Stoffe, wobei phosphinartige Verbindungen auftraten. Salpetersäure wirkte derart ein, dass sich Nitrobenzol bildete. Bei trockner Destillation ergaben sich ölige Verbindungen von sehr unangenehmem Geruche.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Während Jodäthyl nur schwierig mit Magnesium reagirt, tritt eine Reaction mit Magnesiumamalgam rasch ein. Dabei entstehen grosse Mengen von Magnesiumäthyl. Es ist interessant, zu bemerken, dass Verbindungen wie Magnesiumäthyljodid u. s. w. sich nicht zu bilden scheinen. Zink und Quecksilber andererseits bilden zuerst diese Verbindungen, die dann in die metallischen Alkyle und die Jodide der Metalle gespalten werden können. Die Magnesiumverbindungen reagiren heftiger als die Zinkverbindungen, mit denen sie übrigens einige Analogien zeigen. Aethan wird gebildet bei Einwirkung von Wasser auf Magnesiumäthyl. Trimethylcarbinol resultirt aus der Reaction von Acetylchlorid auf Magnesiummethyl. Hier ist die Analogie mit der Zinkverbindung fast vollständig, obgleich die Bildung des Acetons, eines Productes der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl, nicht vorkommen scheint. Bei dem nächst höheren Gliede, dem Magnesiumäthyl, hört die Analogie auf. Während Zinkäthyl

bei der Einwirkung auf Acetylchlorid ein höheres Carbinol bildet, wurde aus Magnesiumäthyl eine von Trimethylcarbinol nicht zu unterscheidende Substanz erhalten.

Wie sich erwarten liess, wirken in der aromatischen Reihe Magnesiumamalgam und Jodbenzol ohne weiteres auf einander ein. Anstatt Quecksilberdiphenyl oder Magnesiumdiphenyl entstehen aber Diphenyl und Jodmetall. Analog der Ersetzung des Quecksilbers durch Magnesium in seinen Alkylverbindungen der Fettreihe wird Quecksilberdiphenyl durch Magnesium leicht zersetzt, wobei sich Magnesiumdiphenyl und Quecksilber ergeben. Hier wie in der Fettreihe zeigt die entstehende Verbindung grosse Reactionsfähigkeit, obgleich in etwas geringerem Grade. In dieser Beziehung besteht ein grosser Unterschied des Magnesiumphenyls gegen sein allein bekanntes Analogon in der aromatischen Reihe. Quecksilberdiphenyl, selbst eine sehr feste Verbindung, bildet gern Körper wie $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, das nur durch die stärksten Reagentien zerlegt werden kann. Magnesium scheint, wie auch in der Fettreihe, nicht im Stande zu sein, analoge Verbindungen zu bilden. Wenn Brom auf Magnesiumdiphenyl einwirkt, so sind die einzigen entstehenden Producte Magnesiumbromid und Brombenzol. Sogar Wasser zersetzt es vollständig zu Hydrat und Benzol. Mit Benzalchlorid giebt es Triphenylmethan.

Die Leichtigkeit, mit welcher Magnesiumdiphenyl zersetzt wird, bewirkt, dass bei der Reaction mit Phosphorchlorür das beständige Magnesiumchlorid gebildet wird und beide Phenylgruppen sich mit dem Phosphor vereinigen.

Wie in der Fettreihe ist das Magnesiumdiphenyl leicht durch Oxydation in das entsprechende Phenylat überzuführen. Ihre Lösungsverhältnisse, ihre Unschmelzbarkeit, ihre leichtere Zersetzbarkeit in einer über die Temperaturen ihrer Bildung hinausgehenden Hitze unterscheiden die Magnesiumalkyle von jeder anderen bekannten metallischen Alkylverbindung.