Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen;

von

Joseph Zeltner.

Eine der allgemeinsten synthetischen Methoden ist die Wechselwirkung zwischen metallorganischen und ungesättigten Verbindungen (Carbonyl-Verbindungen, Doppelbindung zweier C-Atome, Nitrile usw.). Zu diesen Synthesen wurden hauptsächlich zink-organische Verbindungen angewandt, oder ein Gemisch von metallischem Zink mit organischen Haloidderivaten. Eine große Anwendung haben in letzter Zeit Auflösungen von magnesium-organischen Verbindungen in Äther („Grignards Reagens“) gefunden. Aber gerade Dank der Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit der durch diese Methoden resultierenden Stoffe, hat man sich verhältnismäßig weniger mit den metallorganischen Verbindungen als solchen befaßt.

Nicht alle Metalle sind zur Bildung metallorganischer Verbindungen geeignet. Mendelejew in der 6. Aufl. der „Grundlagen der Chemie“ hat folgenden Satz aufgestellt:

„Wenn ein Element eine Wasserstoffverbindung vom Typus RX “ bildet, so bildet es auch eine metallorganische Verbindung von derselben Zusammensetzung, wo $X = C_nH_{2n+1}$ ist. Elemente der ungeraden Reihen, welche zur Bildung von Wasserstoffverbindungen unfähig sind und Oxyde von der Form RX , RX_2 , RX_3 bilden, können metallorganische Verbindungen, welche dem höchsten Oxyde entsprechen, bilden. Elemente der geraden Reihen geben anscheinend gar keine metallorganischen Verbindungen.“¹⁾

Es sind also nur die Metalle der ungeraden Reihen, welche sich mit organischen Radikalen verbinden, denen der geraden geht diese Fähigkeit ab. Ich werde aber an der

¹⁾ Grundlagen der Chem., russ., 6. Aufl., S. 445.

Hand einer kurzen Übersicht der metallorganischen Verbindungen zeigen, daß dieser Satz nicht ganz richtig ist. In der 8. Auflage der „Grundlagen“ hat ihn auch Mendelejew fallen lassen.

Es existiert aber ein gewisser Zusammenhang zwischen der Lage des Elementes im periodischen System und seiner Fähigkeit, metallorganische Derivate zu bilden. Diese Fähigkeit nimmt bei den Elementen der I. Gruppe ihren Anfang, erreicht rapid ihr Maximum bei den Elementen der II. Gruppe, um von den Metallen der III. Gruppe über die IV. und V. zur VI. Gruppe zu fallen; Elemente der VI. und VII. Gruppe bilden gar keine metallorganischen Verbindungen. Die Metalle der VIII. Übergangsgruppe zeigen eine Neigung zur Bildung von metallorganischen Derivaten. Diese Tatsache erhellt aus einer kurzen Übersicht der metallorganischen Verbindungen.

In der I. Gruppe des periodischen Systems ist eine metallorganische Verbindung des Natriums von Acree¹⁾ dargestellt worden. Das Natriumphenyl, NaC_6H_5 , wurde durch Einwirkung von Natrium auf Quecksilberdiphenyl gewonnen: $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{Na}_2 = \text{HgNa}_2 + 2\text{NaC}_6\text{H}_5$. Mit diesem Stoffe hat Acree verschiedene synthetische Reaktionen ausgeführt und auf solche Weise die Entstehung von metallorganischen Zwischenprodukten bei der Würtz-Fittigschen Synthese höchst wahrscheinlich gemacht.

Wanklyn²⁾ hat eine Doppelverbindung von der Formel $\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bekommen, indem er metallisches Natrium auf Zinkäthyl einwirken ließ.

In der Würtz-Fittigschen Synthese finden auch andere Metalle ihre Anwendung; Frankland³⁾ bemerkte seinerzeit, daß Kalium bei der Einwirkung auf Jodäthyl zur Bildung derselben Produkte führt, wie das Zink; Zincke⁴⁾ hat zuerst metallisches Kupfer, anstatt Natrium angewandt, und Ullmann⁵⁾ hat Kupfer mit großem Erfolge zur Synthese von symmetrischen Biphenylderivaten verwandt; da die Reaktion

¹⁾ Chem. Centr. 1903, 197; Amer. Chem. Soc. 29, 588.

²⁾ Ann. Chem. 108, 66 (1858).

³⁾ Ann. Chem. 71, 171.

⁴⁾ Ber. 2, 737 (1869).

⁵⁾ Ann. Chem. 332, 38.

in diesen Fällen ganz analog der Würtz-Fittigschen Synthese verläuft, so kann man auch in diesen Fällen die Entstehung einer intermediären, noch nicht isolierten kupferorganischen Verbindung annehmen; dasselbe gilt auch für das Silber, dessen Anwendung zu Synthesen Wislicenus¹⁾ gezeigt hat. Die übrigen Metalle dieser Gruppe, Rubidium, Cäsium und Gold sind in ihrer Beziehung zu den organischen Verbindungen noch nicht untersucht worden.

In der zweiten Gruppe erreicht die Fähigkeit, metallorganische Verbindungen zu bilden, wie gesagt, ihr Maximum. Wenn man „die Fähigkeit zur Bildung“ metallorganischer Verbindungen durch Zahlen, und die Änderung dieser Fähigkeit mit der Gruppe des Systems durch eine Kurve ausdrücken könnte, so würde der höchste Punkt dieser Kurve auf die zweite Gruppe fallen. Fast alle Elemente dieser Gruppe bilden metallorganische Verbindungen.

Das Beryllium²⁾ bildet nach Cahours Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$; Magnesium bildet nach Ph. Löhr³⁾, Fleck⁴⁾ und Waga⁵⁾ metallorganische Verbindungen; Auflösungen von magnesiumorganischen Verbindungen des allgemeinen Typus RMg.Halogen in Äther, welche anscheinlich zuerst von Wanklyn⁶⁾ dargestellt worden sind, bilden das sogenannte „Grignardsche Reagens“; calciumorganische Verbindungen hat E. Beckmann⁷⁾ dargestellt. Allgemein bekannt sind die zinkorganischen Verbindungen. Das Verhalten von Strontium und Baryum bleibt unbekannt, wegen der schweren Zugänglichkeit dieser Metalle; Cadmium aber bildet metallorganische Verbindungen, welche zuerst von Ph. Löhr⁸⁾ dargestellt worden sind, ebenso wie Quecksilber, dessen organische Derivate Frankland⁹⁾ zuerst gewonnen hat.

In der III. Gruppe des Systems tritt die Fähigkeit, metallorganische Verbindungen zu bilden, nicht so deutlich

¹⁾ Ann. Chem. 149, 220 (1860).

²⁾ Ber. 1873, S. 520.

³⁾ Ann. Chem. 261, 48.

⁴⁾ Daselbst 276, 129.

⁵⁾ Ann. Chem. 282, 320.

⁶⁾ Daselbst 108, 66.

⁷⁾ Ber. 88, 904.

⁸⁾ A. a. O.

⁹⁾ Ann. Chem. 77, 233.

hervor. Dennoch bildet das Aluminium solche Verbindungen, wie Buckton und Odling¹⁾ und Cahours²⁾ gezeigt haben. Thalliumderivate hat zuerst Hansen³⁾ dargestellt.

In der IV. Gruppe entstehen mit großer Leichtigkeit die Verbindungen des Bleis und des Zinns; diese Verbindungen sind aber eher Derivate der Metalloide Zinn und Blei, und nicht der gleichnamigen Metalle. Die typischen Salze des Bleis sind immer Derivate des zweiwertigen Elementes, während die metallorganischen Derivate des Bleis immer vom vierwertigen Element abgeleitet werden. Eine Darstellungsmethode dieser Verbindungen ist von Pfeiffer und Truskier⁴⁾ gegeben worden: auf Magnesiumphenylbromid läßt man Bleichlorid einwirken; die Reaktion verläuft wie folgt:

Also die metallorganische Verbindung des Bleis ist instabil; sie verwandelt sich in das Derivat des metalloiden vierwertigen Bleis.

Frankland und Lawrence⁵⁾ wollten das Stanndiäthyl aus Zinnchlorür und Zinkäthyl bekommen. Aber auch in diesem Falle entsteht ein Derivat des vierwertigen Zinns:

In der V. Gruppe ist nur das Wismut als ein typisches Metall aufzufassen. Die Verbindungen dieses Elements sind von Marquardt⁶⁾ untersucht worden, aber deren Molekulargewicht bleibt unbekannt, und man kann nicht mit Bestimmtheit sagen, ob es Derivate des 3- oder 5-wertigen Bismuts sind. Die organischen Verbindungen des Arsens und Antimons kann man kaum als metallorganische Verbindungen auffassen, weil Arsen und Antimon Übergangselemente von den Metallen zu Metalloiden sind.

Metalle der VI. und VII. Gruppe bilden gar keine

¹⁾ Ann. chim. phys. (4) 4, 492 (1865).

²⁾ Ann. Chem. 114, 242.

³⁾ Ber. 3, 9 (1870).

⁴⁾ Ber. 37, 1125.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 35, 130 (1879).

⁶⁾ Ber. 20, 1516; 21, 2036.

organischen Derivate, und finden auch keine Anwendung in der Würtz-Fittigschen Synthese.¹⁾

In den Metallen der VIII. Übergangsgruppe erwacht die Fähigkeit, organische Derivate zu bilden, aber in geschwächter Form. Obwohl bis jetzt keine eisenorganische Verbindungen bekannt sind, hat Ullmann²⁾ bemerkt, daß bei der Einwirkung von Eisen auf Jodtoluol Spuren von Bitolyl entstehen. Wenn man die Bildung von Ditolyl in diesem Falle auf Rechnung des Eisens (und nicht etwaiger Beimengungen) zurückführt, so kann man zugeben, daß, analog mit dem Na-Phenyl, eine intermediäre eisenorganische Verbindung entstanden ist. Vielleicht könnte man die Fähigkeit zur Verbindung mit C enthaltenden Gruppen auch in solchen Verbindungen wie Eisen- und Nickelcarbonyl ersehen.

Also die typischen metallorganischen Verbindungen werden von den Metallen der II. Gruppe gebildet. Die Zusammenstellung gleich gebauter Verbindungen dieser Gruppe führt zur folgenden einfachen Regel, welche die Ursache der verschiedenen synthetischen Wirkung der verschiedenen metallorganischen Verbindungen erläutert:

„Die Stabilität der verschiedenen metallorganischen Verbindungen in den Grenzen einer Gruppe des periodischen Systems steigt: 1. mit dem Atomgewicht des Metalls bei gleichem Radikal, und 2. dem Molekulargewicht des Radikals bei gleichem Metall.“

Die erste Hälfte dieser Regel wird durch folgende Zusammenstellung erläutert:

$\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$, fester Körper, ohne Zersetzung nicht destillierbar und nicht schmelzbar; brennt an der Luft und im CO_2 -Strom.³⁾

$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, brennt momentan an der Luft; destilliert ohne jede Zersetzung im CO_2 -Strom.

$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, flüssig, brennt nicht an der Luft, entflammt sich bei Erwärmung; geht an der Luft in das Methylat $\text{Cd}(\text{OCH}_3)$ über.⁴⁾

$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, destilliert ohne Zersetzung — stabil.

¹⁾ Riche will ein organisches Wolfram-Derivat bekommen haben von der Zusammensetzung $\text{Wo}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$; es fehlen aber jede analytischen Belege, J. B. 1856, S. 372.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Löhr, Ann. Chem. 261, 48.

⁴⁾ Löhr, daselbst.

Das Wachsen der Stabilität mit dem Atomgewichte des Metalls kommt hier deutlich zum Vorschein.

Die zweite Hälfte der obengenannten Regel wird durch die Zusammenstellung der Zn-organischen Verbindungen bestätigt.

$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, brennt momentan an der Luft.

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ebenso.

$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, entzündet sich nach den Beobachtungen von Bomm¹⁾ schwerer; Ragosin²⁾ bemerkt, daß die Entzündung nur bei einer großen Oxydationsfläche stattfindet.

$\text{Zn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, brennt nicht an der Luft, wie aus den Beobachtungen von Marquardt³⁾ hervorgeht.

$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, ebenso.⁴⁾

Die Verbindungen des Aluminiums unterwerfen sich auch dieser Regelmäßigkeit:

$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, entzündet sich an der Luft.⁵⁾

$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, entzündet sich auch an der Luft, scheint aber stabiler zu sein.⁶⁾

$\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6$, bildet an der Luft zuerst weiße Dämpfe, dann entzündet es sich.⁷⁾

$\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_6$, ebenso.

Diese Tatsachen sprechen genügend für die Existenz obengenannter Regelmäßigkeit. Jetzt ist es nicht schwer, zu erklären, warum die einen Metalle eine bessere Anwendung zu Synthesen finden, wie die anderen. Die Einführung eines Metalles in den Kreis einer Reaktion hat zum Ziel die Entstehung einer intermediären, instabilen metallorganischen Verbindung, deren Zerfall (unter dem Einfluß irgend welcher Doppelbindung und nächstfolgender Zersetzung mit Wasser) die Entstehung eines neuen Körpers verursacht; also je stabiler das intermediäre Produkt ist, desto schwerer wird es sich weiter zersetzen, und desto weniger ist das Metall zu Synthesen geeignet. Aber „die Stabilität wächst mit dem Atomgewicht des Metalles“, also umgekehrt „die Anwendbarkeit der Metalle zu Synthesen steigt mit dem Gefälle des Atomgewichts.“

¹⁾ J. russ. phys. ch. Gesell. 31, 4.

²⁾ J. russ. phys. ch. Gesell. 24, 550.

³⁾ Ber. 21, 2038. ⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Buckton u. Odling, Ann. chim. phys. (4) 4, 492 (1865).

⁶⁾ Dasselbst.

⁷⁾ Cahours, J. B. 1873, S. 522. Siehe V. Meyer u. P. Jakobson, „Lehrb. d. org. Ch., I. Bd., I. T., 2. Abt., S. 469) 1906).

Dieser Satz findet seine experimentelle Bestätigung: Quecksilber z. B. wird fast gar nicht zu Synthesen verwandt, Zink — dieses klassische metallorganische Element — findet mit Erfolg Verwendung in einer großen Reihe von Synthesen, und die Synthesen „nach Grignard“, welche in der Wechselwirkung zwischen Doppelbindungen und MgR Halog. bestehen, finden eine noch viel größere Anwendung, wie die Synthesen mittels Zink. Das Atomgewicht fällt vom Quecksilber zum Magnesium, und in derselben Richtung steigt die synthetische Wirkung der Metalle.

Die Vorzüge der Grignardschen Synthese vor den Synthesen mittels Zink wurzeln also ausschließlich in dem kleineren Atomgewicht des Magnesiums, und nicht in den veränderten Reaktionsbedingungen, wie man denken könnte.

Aber dem Magnesium geht das Beryllium voran, und folgt das Calcium. Es ist zu erwarten, daß die beryllium-organischen Verbindungen noch reaktionsfähiger sein werden, als die entsprechenden magnesium-organischen Verbindungen. Z. B. Kohlenoxyd reagiert nicht mit MgR Halog. nach den Versuchen von Zelinsky. Die Verbindungen BeR Halog. werden in diesem Falle vielleicht besser geeignet sein. Calcium muß nach seiner Reaktionsfähigkeit die Mitte zwischen Magnesium und Zink einnehmen.

Es ist bekannt, daß das Magnesium nicht in allen Fällen das Zink ersetzen kann. Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf MgR Halog. bekommt man niemals Ketone (auch nicht bei Einwirkung von je 1 Mol.), aber immer tertiäre Alkohole. Mit Hilfe von Zink kann man aber mit Leichtigkeit in diesem Falle Ketone erhalten. Diese Tatsache erklärt sich leicht durch die kleinere Stabilität (also größere Beweglichkeit) der magnesium-organischen Verbindungen, den zinkorganischen gegenüber:

Es bildet sich in der ersten Phase der Reaktion eine Verbindung $\text{RC(OMg Halog.) R Halog.}$ (im Falle von Magnesium) und $\text{RC(OZn Halog.) R Halog.}$ (im Falle von Zink).

Da aber die magnesium-organischen Verbindungen weniger stabil sind, so zersetzt die Verbindung $\text{RC(OMg Halog.) R Halog.}$ die freien MgR Halog. -Moleküle, was die entsprechende Zink-

verbindung dem ZnR Halog. -Mol. gegenüber nicht bewirken kann:

Nach der Zersetzung mit Wasser erhält man einen tertiären Alkohol.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf MgR Halog. kann man die Bildung von einem Keton erwarten:

Die Reaktion aber verläuft nicht in diesem Sinn. Grignard¹⁾ hat gefunden, daß in diesem Falle immer ein tertiärer Alkohol entsteht:

Wenn die Reaktion nach der Bildung des Produktes der ersten Phase einen Halt machen könnte, würde man durch Bearbeitung mit Wasser einen unbeständigen Körper von der Formel ClC(OH)R. R bekommen, aus welchem durch HCl -Abspaltung ein Keton entstünde. Aber die Verbindung (I) ist nicht stabil; sogleich nach ihrer Entstehung wird sie durch ein zweites Molekül RMg Halog. zersetzt:

Nach Zersetzung mit Wasser entsteht ein tertiärer Alkohol; aus analogen zinkorganischen Verbindungen und Phosgen kann man Ketone gewinnen.

In welchen Fällen ist nun Zn dem Mg vorzuziehen? Wenn eine Reaktion in mehreren Phasen verlaufen kann und man will nur das Produkt der ersten Phase bekommen (die Bildung der metallorganischen Verbindung wird nicht mitgezählt), ist Zink dem Magnesium vorzuziehen; wenn aber die Reaktion nur in einer Phase verlaufen kann, oder man bei einem mehrphasigen Gange der Reaktion die Endprodukte bekommen will, dann ist das Magnesium wirksamer, als das Zink.

Z. B. bei der Darstellung von tertiären Alkoholen aus MgR Halog. und Ketonen — eine einphasige Reaktion — sind die Ausbeuten besser, als wenn man $\text{Zn-organische Ver-}$

¹⁾ Compt. rend. 136, 315.

bindungen anwendet; aber aus Oxalsäureester, Alkyljodid und Magnesium kann man keine Oxysäure bekommen.

Frankland¹⁾ hat gezeigt, daß man aus einem Gemisch von Zink, Alkyljodid und Oxalester Oxysäuren bequem darstellen kann; der Versuch aber, in diesem Falle das Zink durch das Magnesium zu ersetzen, mißlingt. Man bekommt, wie Valeur²⁾ gezeigt hat, nur Glykole. Das mußte man auch erwarten; sind doch die Oxysäuren Produkte der ersten Phase der Reaktion, die Glykole die Endprodukte; im ersten Falle ist Zink das richtige Metall, im zweiten Magnesium.³⁾

Den Einfluß des Molekulargewichtes des Radikals, also die zweite Hälfte der Regel, kann man an der Synthese der sekundären Alkohole nach Wagner erkennen. Wie bekannt, besteht diese Methode in der Einwirkung von Aldehyden auf zinkorganische Verbindungen. Dabei ist bemerkt worden, daß die Ausbeute an sekundärem Alkohol mit dem Wachsen des Molekulargewichtes der zinkorganischen Verbindung fällt. Die Stabilität der zinkorganischen Verbindung wächst mit dem Molekulargewicht des Radikals; es wächst also auch die Fähigkeit, dem zerstörenden Einfluß des Aldehyds Trotz zu bieten, und infolge dessen muß die Ausbeute an Alkohol geringer werden.

Ich möchte noch auf eine ziemlich allgemeine Tatsache hinweisen, welche ich folgendermaßen formuliere:

„Bei der Anwendung von Zn-Alkylen mit Propyl und höheren Radikalen fällt die Wertigkeit der resultierenden Hydroxylverbindungen um eine Einheit.“

¹⁾ Ann. Chem. 135, 25 (1860).

²⁾ Compt. rend. 132, 833; 136, 694; Bull. [3] 29, 685.

³⁾ Aber auch im Falle mehrphasiger Reaktionen kann man das Magnesium günstig anwenden; nur ist es notwendig, auf das Metall mit einem Gemisch von Halogen- und -Carbonylverbindung einzuwirken. Die instabile Mg-organische Verbindung wird dann durch die anwesende Carbonylverbindung im gewünschten Sinne zersetzt. Auf solche Weise haben Zelinsky und Gutt, Schroeter und Tiffeneau Oxysäuren dargestellt. Die negative katalytische Wirkung mancher Carbonylverbindungen auf die Reaktion zwischen Mg und Halogenverbindung steckt aber dieser Methode eine gewisse Grenze, wie ich an der Hand der Einwirkung von Mg auf Bromfettsäureester später zeigen werde.

So bekommt man bei der Synthese von Wagner anstatt sekundäre, primäre Alkohole, aus Butylchlorid und Zinkpropyl hat Schtschechakow¹⁾ anstatt tertiärer, einen sekundären Alkohol bekommen, Markownikow²⁾ hat aus Isopropyljodid, Zink und oxalsaurem Äthyl anstatt der tertiären, eine sekundäre Säure bekommen, Bogomoletz³⁾ erklärt folgendermaßen den Mechanismus dieser Reaktionen:

In der ersten Phase verläuft die Reaktion normal:

In der zweiten Phase wirkt auf diese zinkorganische Verbindung ein zweites Molekül $Zn(C_3H_7)_2$ ein; während aber im Falle von Zinkmethyl jetzt ein Austausch des Cl-Atoms gegen eine Methylgruppe stattfindet, spaltet sich vom stabileren Zinkpropyl der Wasserstoff einer Propylgruppe ab und reduziert die Verbindung (I); parallel bildet sich C_3H_8 und $ZnCl_2$. Das Zinkpropyl ist also eine solch' stabile Verbindung, daß es leichter ist, ein Wasserstoffatom vom Radikal abzuspalten, als einen Zerfall hervorzurufen, wie ihn in diesem Falle die niedrigeren, weniger stabilen Homologen erleiden. (Die Stabilität ist hier im Sinne des Zerfalls der Zn-organischen Verbindungen auf die Reste ZnR und R (oder $ZnHalog.$ und R) zu verstehen; denn durch die Abspaltung des Radikals vom Molekül ist die Anwendung der Me-organischen Verbindungen zu Synthesen verursacht). Es scheint also auch hier der anormale Verlauf der Reaktion im Zusammenhang mit der wachsenden Stabilität der metallorganischen Verbindungen mit höherem Molekulargewicht des Radikals zu stehen.

Die oben genannte Regelmäßigkeit erklärt die Ursachen der größeren Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Organomagnesiumverbindungen anderen Me-organischen Verbindungen gegenüber, indem der Zusammenhang der Reaktionsfähigkeit mit einer so fundamentalen Konstante eines Elementes, wie es sein Atomgewicht ist, festgestellt worden ist.

Kiew, 10/23. Dezember 1907.

Organ.-chem. Universitäts-Laboratorium von Prof. S. N. Reformatzky.

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 13, 343.

²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 2, 95; Z. f. Ch. 1870, S. 566.

³⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 13, 414.