

294. N. W. Kondyrew und A. K. Ssusi: Über die Leitfähigkeit des Äthylmagnesiumjodids in ätherischen Lösungen.

(Eingegangen am 3. April 1929.)

In einer Arbeit über die Bestimmung der Leitfähigkeit des Äthylmagnesiumbromids in ätherischen Lösungen¹⁾ wurde eine Anleitung zum Experimentieren mit magnesium-organischen Verbindungen und eine geeignete Methode zu ihrer Herstellung ausgearbeitet. In der vorliegenden Arbeit bedienen wir uns einer etwas abgeänderten Methode, die darin besteht, daß anstatt Wasserstoff als Isolationsstoff die Dämpfe des trocknen Äthers gebraucht wurden. Die Unveränderlichkeit der untersuchten Verbindung während der ausgeführten Operationen wurde mehrfach durch die Bestimmung der Leitfähigkeitsgrößen kontrolliert. Diese Beobachtungen sicherten uns die volle Brauchbarkeit unserer Methode.

Mehrmalige Herstellung des Äthylmagnesiumjodids in ätherischer Lösung und die Untersuchung dieser Lösungen zeigten uns, daß, je weniger Äther man bei der Herstellung der Verbindung verwendet, desto mehr Magnesiumjodid sich in der Lösung bildet.

Auf 100 ccm Äther wurden für die Reaktion verwendet:	Bei der Reaktion bildete sich in % der entstandenen magnesium-organischen Verbindung:
200 g Äthyljodid	52.1 % MgJ_2
125 g „	35.2 % „
100 g „	16 % „
39 g „	9.7 % „

Wie man aus den weiteren Betrachtungen ersehen wird, wirkt die Menge des Magnesiumjodids kaum auf die Leitfähigkeit des Äthylmagnesiumjodids ein. Aus den von uns ausgeführten 6 Verdünnungs-Serien des $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ in Äther und Beobachtungen der Leitfähigkeit führen wir hier die allerstärkste und eine erhebliche Zahl von Lösungen geringerer Konzentration an.

Die Beobachtungen der Leitfähigkeit wurden nach Kohlrauschs Methode durchgeführt und für alle Konzentrationen die Größen bei 0°, 5°, 10°, 15° und 20° aufwärts und abwärts bestimmt (Wasser-Thermostat); dabei wurde keine Änderung der Leitfähigkeit der Lösungen, die zuerst erwärmt und alsdann abgekühlt wurden, wahrgenommen. Die Zahl der einzelnen Beobachtungen der Leitfähigkeit für jede Temperatur bei verschiedenen Widerständen war 15 und mehr; in den untenstehenden Tabellen führen wir mittlere Zahlen an. Bei jeder einzelnen Verdünnung wurden bestimmt: die Gesamtmenge des Mg, als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, die Menge des Mg-organischen Komplexes durch Titration mit H_2SO_4 und die Gesamtmenge des Jods nach Volhard²⁾, was über die Mengen des Mg-organischen Komplexes und des sich in Lösung befindenden MgJ_2 zu urteilen erlaubte.

Bei der Besprechung der Beobachtungen bezeichnen wir durch W den Widerstand im Elektrolytgefäß, durch K die spezif. Leitfähigkeit, durch λ die äquivalente Leitfähigkeit = $K \cdot \varphi$; φ ist die Anzahl der ccm Lösung, die ein Gramm-Äquiv. enthält, d. h. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}/2$.

¹⁾ B. 58, 464 [1925].²⁾ H. Gilman, P. Wilkinson, Meyer, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 150 [1923]; Jolibois, Compt. rend. Acad. Sciences 155, 213 [1912]; A. Job und Reich, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 1416 [1923]; J. Meisenheimer, B. 61, 708 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Zur Reaktion wurden 24.5 g Magnesium, 150 g Äthyljodid und 120 ccm Äther verwendet. Nach dem Ablauf der Reaktion wurde eine dunkle, zähe, ölige Flüssigkeit erhalten, die nach dem Erreichen der Zimmer-Temperatur auskrystallisierte; es wurden dann 30 ccm Äther zugegeben, worauf sich die Krystalle unter starkem Erwärmen lösten. Um die Lösung möglichst vollständig von den suspendierten Teilchen zu befreien, ließ man sie 16 Tage (bei 20°) sich absetzen. Nach dieser Zeit wurde ein Teil der Substanz in ein Elektrolytgefäß übergeführt (Ausgangs-Lösung Tabelle 1); den Hauptteil ließ man bei 5—8° im Dunkeln 3 Wochen zur Kontrolle der Haltbarkeit der Substanz in Abhängigkeit von der Zeit stehen (Tabelle 10).

Tabelle 1. Dunkle, ölige Flüssigkeit.

Ausgangs-Lösung

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	553.57 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	186.95 g	20.10	2.91	0.0473
$\eta = 0.0061426$, $\varphi = 162.79$		15.0	2.43	0.0396
		10.0	2.06	0.0335
		5.0	1.65	0.0269

Bei Temperaturen unterhalb 5.0° begann die Substanz zu krystallisieren und die Leitfähigkeit zu verschwinden.

Tabelle 2 (1. Verdünnung der ätherischen Lösung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	472.16 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	159.47 g	20.0	4.94	0.0943
$\eta = 0.005239$, $\varphi = 190.87$		15.0	4.46	0.0851
		10.0	3.97	0.0758
		5.0	3.55	0.0678
		0.0	3.06	0.0584

Tabelle 3 (2. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	395.63 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	147.45 g	20.0	6.10	0.1390
$\eta = 0.00439$, $\varphi = 227.79$		15.0	5.58	0.1271
		10.0	5.05	0.1150
		5.0	4.55	0.1036
		0.0	4.03	0.0918

Tabelle 4 (3. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	290.70 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	109.70 g	20.0	5.55	0.1720
$\eta = 0.003226$, $\varphi = 309.98$		15.0	5.03	0.1559
		10.0	4.68	0.1451
		5.0	4.43	0.1373
		0.0	4.09	0.1268

Tabelle 5 (4. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	242.17 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	100.10 g	20.0	4.69	0.1745
$\eta = 0.002687$, $\varphi = 372.16$		15.0	4.35	0.1619
		10.0	4.10	0.1521
		5.0	3.82	0.1422
		0.0	3.56	0.1325

Tabelle 6 (5. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	199.19 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	86.14 g	20.0	3.64	0.1647
$\eta = 0.0022103, \varphi = 452.43$		15.0	3.45	0.1561
		10.0	3.27	0.1479
		5.0	3.07	0.1389
		0.0	2.91	0.1317

Tabelle 7 (6. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	155.16 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	67.06 g	20.0	2.39	0.1387
$\eta = 0.0017229, \varphi = 580.42$		15.0	2.29	0.1329
		10.0	2.18	0.1265
		5.0	2.06	0.1197
		0.0	1.96	0.1138

Tabelle 8 (7. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	99.45 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	34.21 g	20.0	0.895	0.0811
$\eta = 0.0011036, \varphi = 906.13$		15.0	0.865	0.0784
		10.0	0.835	0.0757
		5.0	0.801	0.0726
		0.0	0.772	0.0700

Tabelle 9 (8. Verdünnung).

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	66.952 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	17.765 g	20.0	0.0303	0.0039
		0.0	0.0275	0.0035

Tabelle 10. Ausgangslösung nach 3-wöchigem Stehen.

$C_2H_5.MgJ$ in 1 l Lösung	552.68 g	t^0	$K.10^4$	λ
MgJ_2 „ 1 l „	169.57 g	20.1	2.64	0.04305

Die Kurven der spezifischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen für 5 beobachtete Temperaturen haben folgenden Verlauf:

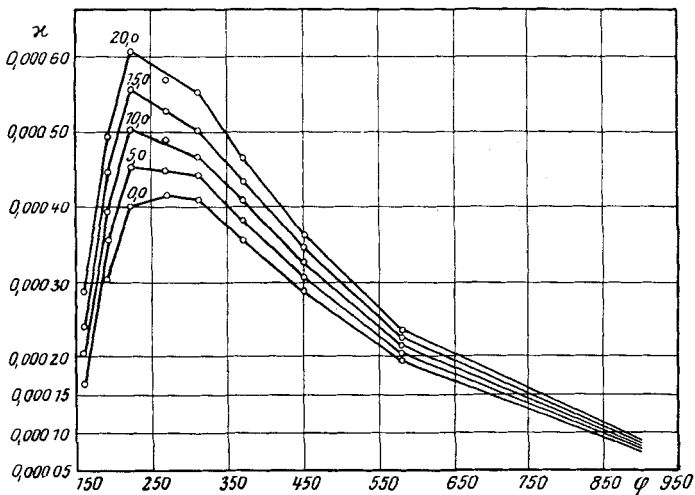


Fig. 1.

Spezif. elektr. Leitfähigkeit von Äthylmagnesiumjodid in äther. Lösung.

Weggelassen sind die Leitfähigkeitszahlen der Ausgangslösung bei 0° , da bei dieser Temperatur die Substanz eine kompakte krystallinische Masse darstellt, die keine Elektrizität leitet.

Die Kurven zeigen bei verschiedenen Temperaturen einen ähnlichen Verlauf: erst eine steigende Gerade, die ein Maximum erreicht, dann beginnt eine starke Senkung, deren Tempo mit fallender Konzentration abnimmt. Einer Kurve für höhere Temperatur entspricht ein maximaler Anstieg, wobei das Maximum bei verschiedenen Temperaturen verschiedenen Konzentrationen entspricht; so liegt das Maximum der 20° -Kurve bei $\varphi = 220$, der 0° -Kurve bei $\varphi = 270$. Diese Verschiebung der Maxima bei verschiedenen Temperaturen lehrt, daß sich beim Verdünnen keine bestimmte chemische Verbindung bildet.

Die Kurven der äquivalenten Leitfähigkeit sind ihrem Charakter nach den Kurven der spezifischen Leitfähigkeit ähnlich.

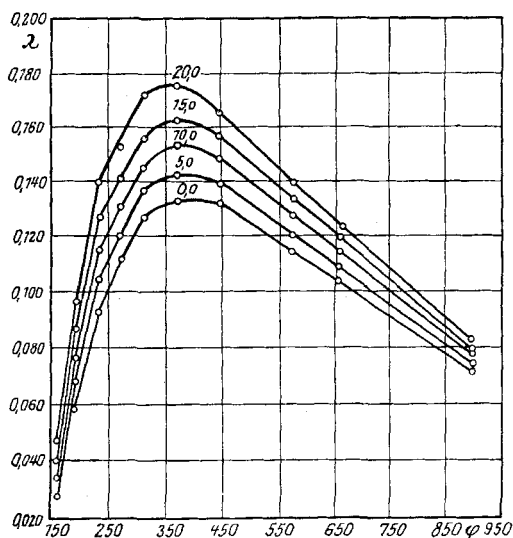


Fig. 2.

Äquivalente elektr. Leitfähigkeit von Äthylmagnesiumjodid in äther. Lösung.

Das Maximum für $\lambda_{20.1^\circ}$ liegt bei $\varphi = 340$, das Maximum für λ_{0° bei $\varphi = 370$. Diesem Maximum entspricht auch die größte Menge des gebildeten magnesium-organischen Komplexes, was durch eingehende Untersuchungen von J. Meisenheimer und W. Schlichenmeyer³⁾ bestätigt wurde. Sie fanden mittelst der Siedepunkts-Erhöhung der ätherischen Lösungen von $C_2H_5 \cdot MgBr$, $CH_3 \cdot MgJ$, MgJ_2 usw., daß mit steigender Konzentration das Molekulargewicht dieser Verbindungen gesetzmäßig zunimmt; dieselbe Zunahme erfährt die äquivalente Leitfähigkeit, indem sie dem Maximum selbst zustrebt. Bei der Zusammenfassung dieser Gesetzmäßigkeiten müssen wir annehmen, daß jeder gesonderten Konzentration des Äthylmagnesiumbromids in ätherischer Lösung ein bestimmter Assoziationsgrad des Komplexes entspricht, und daß ein labiles Gleichgewicht zwischen der Menge des gebildeten Komplexes und der Konzentration der Lösung existiert.

Die effektivste Konzentration im elektrochemischen Sinne ist für Äthylmagnesiumjodid diejenige, die einem Gramm-Äquiv., d. h. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}/2$ in 310–370 ccm Äther, entspricht. λ wächst mit t^0 ; $d\lambda/dt$ besitzt die ganze Zeit einen positiven Charakter; diese Zunahme ist aber bei verschiedenen Konzentrationen für dasselbe Temperatur-Intervall nicht gleich — die Temperaturkoeffizienten-Kurve besitzt denselben Gang und ein Maximum bei denselben Konzentrationen wie die Kurve der äquivalenten Leitfähigkeit. Ob die Anwesenheit von Magnesiumjodid auf die Leitfähigkeits-Größen des magnesium-organischen Komplexes einwirkt, ist eine ziemlich komplizierte Frage, hauptsächlich deshalb, weil man eine Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ ohne Magnesiumjodid nicht herstellen kann.

Das Studium der Leitfähigkeit des MgJ_2 in ätherischen Lösungen zeigt Folgendes: I. in 1 l sind 17.48 g gelöst, $K_{21} = 6.1 \times 10^{-7}$; die Lösung ist farblos und durchsichtig. — II. Eine gesättigte Lösung von MgJ_2 in Äther bei 20° , die von den Krystallen des Bi-ätherates abgegossen wurde: $K_{20} = 1.06 \times 10^{-6}$; die Lösung ist durchsichtig und farblos mit einem kaum wahrnehmbaren gelblichen Stich auf weißem Hintergrund; sie enthält nach der Analyse 43.21 g MgJ_2 in 1 l. — III. Geschmolzenes Bi-ätherat des Magnesiumjodids, dessen Schmelztemperatur 23.6° beträgt: $K_{26} = 2.24 \times 10^{-4}$; diese Lösung ist eine schwere, durchsichtige, ölige, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit; sie enthält nach der Analyse 42.78 g MgJ_2 in 1 l.

In Äthylmagnesiumjodid-Lösungen kann selbstverständlich keine erhebliche Menge Magnesiumjodid enthalten sein, und dennoch erhielten wir für das K der betreffenden ätherischen Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ viel größere Zahlen als für das K desselben geschmolzenen MgJ_2 -Ätherates. Demgemäß müssen die hohen Werte für die Leitfähigkeit des $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ auf die Leitfähigkeit des magnesium-organischen Komplexes zurückgeführt werden.

Der Annahme, daß das Magnesiumjodid in der ätherischen Lösung mit der magnesium-organischen Verbindung einen gemeinsamen leitenden Komplex bildet, widerspricht das Auskrystallisieren des Magnesiumjodids aus konzentrierten Lösungen der magnesium-organischen Verbindung beim Stehen. So finden wir beim Vergleichen der Lösungen (s. die Tabellen 1 und 10): Bei fast ein und derselben Menge des magnesium-organischen Komplexes nach 3-wöchigem Stehen bei $t = 5-8^\circ$ (von ursprünglich 553.57 g $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ in 1 l waren noch 552.68 g vorhanden) war die Menge des MgJ_2 in 1 l Lösung dagegen von 186.95 g auf 169.57 g gesunken. In demselben Zeit-Intervall ging das K_{20} der Lösung von 2.9×10^{-4} auf 2.6×10^{-4} zurück, was natürlich durch das Verschwinden eines Teiles des Magnesiumjodids bedingt wird.

Auf Grund aller dieser Beobachtungen kann man vermuten, daß Magnesiumjodid immer in den ätherischen Lösungen des $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ zugegen ist, ohne in den magnesium-organischen Komplex als Bestandteil einzutreten, und nur additiv die Leitfähigkeit um einen geringen Betrag vermehrt. In dieser Richtung angestellte Versuche, wie z. B. eine Zugabe von krystallinischem MgJ_2 -Biätherat zur Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$, bestätigten diese Annahme: bei der Zugabe des Ätherates nahm die Leitfähigkeit nur um eine geringe Größe zu.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Kurve der äquivalenten Leitfähigkeit des Äthylmagnesiumjodids in ätherischen Lösungen untersucht. — 2. Bei verschiedenen Temperaturen entspricht

das Maximum der äquivalenten Leitfähigkeit verschiedenen Konzentrationen. — 3. Jeder einzelnen Konzentration des $C_2H_5.MgI$ in ätherischer Lösung entspricht ein bestimmter Assoziationsgrad des Komplexes. — 4. Die Menge des als Nebenprodukt bei der Reaktion sich bildenden MgI_2 hängt von der Menge des Äthers als Lösungsmittel ab. — 5. Das Magnesiumjodid bildet keinen Bestandteil des magnesiumorganischen Komplexes; seine Anwesenheit vermehrt additiv die Leitfähigkeit.

Chem. Laborat. d. Staatl. Forstinstituts Leningrad.

295. N. D. Zelinsky und R. J. Lewina: Über die Kontakt-Isomerisation eines aliphatischen Tetrahydro-terpens.

[Aus d. Organ. chem. Laborat. d. I. Univers. Moskau.]

(Eingegangen am 5. Juni 1929.)

Die Isomerisierung, als Folge der Verschiebung der ungesättigten Bindung von den Endkohlenwasserstoffatomen ins Innere der Kette, tritt, wie das längst bekannt ist, bei den Acetylen-Kohlenwasserstoffen ein (Faworski) und bei den ungesättigten Säuren (Fittig). Beim Erwärmen mit Alkali verschiebt sich in beiden Fällen die mehrfache Bindung: Äthyl-acetylen z. B. wird in Dimethyl-acetylen verwandelt, während die β, γ -ungesättigten Säuren hierbei zu α, β -Säuren isomerisiert werden. Es stellt sich eigentlich ein Gleichgewicht ein, in dem schon α, β -Formen vorherrschen. Die Isomerisierung der ungesättigten Säuren wird durch intermediäre Bildung von Oxy-säuren bedingt, die die Elemente des Wassers in anderer Richtung verlieren. Ferner geht das Eugenol infolge einer Verschiebung der Doppelbindung beim Erwärmen mit Alkali in Iso-eugenol über. Isopropyl-äthylen geht beim Erwärmen unter Druck auf 480–500° mit Aluminiumoxyd in Trimethyl-äthylen über, wie das Ipatjew²⁾ feststellte. Die Verschiebung der Doppelbindung ist in diesem Fall nicht nur durch die Anwesenheit eines bestimmten Kontaktmaterials bedingt, sondern auch durch die Ausübung eines großen mechanischen Drucks auf die Molekel bei hoher Temperatur.

In vorliegender Arbeit wird der Versuch gemacht, die Isomerisation eines Äthylen-Kohlenwasserstoffs unter dem Einfluß des Kontakts mit Palladium bei bedeutend niedrigerer Temperatur und in Abwesenheit irgendeiner Druck-Erhöhung auszuführen. Wir gingen von einem Terpen-Kohlenwasserstoff mit offener Kette und mit Doppelbindung in der α, β -Stellung, und zwar vom 2.6-Dimethyl-octen-(7), aus, das uns Longuinof und Margoliss³⁾ gütigst zur Verfügung stellten, die es durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromid des Tetrahydro-geraniols gewannen.

Das 2.6-Dimethyl-octen-(7), das uns als Ausgangsmaterial diente, besaß folgende Eigenschaften: $Sdp_{753} 154^0$, $d_4^{20} = 0.7396$ und $n_D^{20} = 1.4212$. Dieser Kohlenwasserstoff wurde langsam (2 Tropfen in der Minute) im schwachen CO_2 -Strom über Pd-Asbest bei 200° geleitet. Das gewonnene Katalysat war von deutlich ausgedrücktem ungesättigten Charakter; bei der Destillation ging es restlos bei 161° (744 mm) über und wies folgende

¹⁾ B. 24, 2871 [1891].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 92 [1906].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 45/46, 164 [1929].