

Bromnatrium durch Zufügen von Wasser gelöst war, wurde die Äther-Schicht abgetrennt und die das suspendierte feste Peroxyd enthaltende wäßrige Schicht filtriert. An getrocknetem Peroxyd wurden so 0.75 g oder 90.1 % der Theorie erzielt. Dieses Peroxyd ist von schwach grünlich-gelber Farbe; Schmp. 164–167° unt. Zers. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff ergaben sich beinahe farblose Krystalle vom Schmp. 168–170° (unt. Zers.). (Gomberg⁷⁾ gibt an: 171–172° unt. Zers.).

Darstellung des Diphenyl- α -naphthyl-methyls in einer Stickstoff-Atmosphäre.

Zur Verwendung kamen 20 ccm einer ätherischen Lösung von diäthylphosphorigsaurem Natrium (= 0.256 g Na). Durch den Apparat wurde ein Stickstoff-Strom geleitet. Beim Einfließen einer Lösung von Diphenyl- α -naphthyl-brom-methan in Benzol (4.10 g) färbte sich der Kolbeninhalt braun. Das Bromnatrium fiel in kolloider Form aus. Um sein Zusammenballen herbeizuführen, wurden nach Beendigung der Reaktion 0.3–0.5 ccm Wasser in den Kolben gebracht und das Ganze bis zum Aufkochen des Äthers erhitzt. Nach dem Filtrieren im Stickstoff-Strom ergab sich eine im reflektierten Licht dunkelbraune und im durchfallenden Licht kirschrote, klare Flüssigkeit. Das Filtrat wurde bis auf 8–10 ccm eingeeengt. Am folgenden Tage war dann ein krystallinischer Niederschlag ausgefallen. Die Mutterlauge wurde vom Niederschlag abgetrennt, die Krystalle 2-mal mit Ligroin gewaschen, auf ein Papierblatt geschüttet und rasch ausgedrückt. Sie sind dann von bräunlicher Farbe, Schmp. in der evakuierten, zugeschmolzenen Capillare 126–132°; sie zerfließen hierbei zu einer kirschroten Flüssigkeit (Gomberg, l. c., gibt an: Zusammensinken bei 130°, Schmelzen bei 135–137°). Die Krystalle gaben sämtliche Reaktionen des Diphenyl- α -naphthyl-methyls. Ausbeute 0.9 g oder 26.5 % der Theorie.

298. Erich Krause: Notiz über Bleitetramethyl und die Verwendung von Alkylmagnesiumchloriden zur Darstellung von metallorganischen Verbindungen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juni 1929.)

Im Mai-Heft der diesjährigen Berichte findet sich die Angabe, daß „das auf dem üblichen Wege über Magnesiumjodmethyl dargestellte Bleitetramethyl“ durch Jodverbindungen verunreinigt ist, die sich nur mit Silberoxyd entfernen lassen¹⁾. Diese Bemerkung gibt den Anlaß zur Mitteilung der folgenden Experimental-Erfahrungen, die, wenn auch zum Teil verstreut publiziert, noch nicht Allgemeingut geworden sind.

Die Alkylmagnesiumjodide sind für die Darstellung metallorganischer Verbindungen meist am wenigsten geeignet. Ganz abgesehen von der oft ungeheuerlichen Unwirtschaftlichkeit — das teure Jodmethyl enthält ja prozentual nur sehr wenig „Methylgruppen“ — und den bei den höheren Gliedern viel stärker als bei den Bromiden und Chloriden auftretenden Nebenreaktionen ist die Reaktionsfähigkeit der Alkylmagnesiumjodide geringer und erschwert den vollständigen Umsatz²⁾. Bisweilen stört auch der höhere

⁷⁾ Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1655 [1919].

¹⁾ F. Paneth und W. Hofeditz, B. **62**, 1337 Anm. [1929].

²⁾ Dies kann in manchen Fällen ausgenutzt werden, z. B. bei der Darstellung von Benzoesäure aus Phenyl-magnesiumjodid.

Siedepunkt von Jodalkyl-Resten, oder eine spezifische Affinität des Jods zu dem betreffenden Metall beeinflusst den Verlauf der Reaktion³⁾.

Nichts einzuwenden ist im allgemeinen gegen eine Verwendung der Bromide⁴⁾; besonders gute Ausbeuten liefern jedoch bei größter Billigkeit die Chloride⁵⁾, deren Verwendung ein ganz unberechtigtes Mißtrauen entgegengebracht wird. Auch der geringeren Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Magnesium läßt sich abhelfen, indem man ihnen das Magnesium in feinerer Verteilung — dünne Drehspäne statt der üblichen Späne „nach Grignard“ — darbietet. Bei der Darstellung von Methyl-magnesiumchlorid im kleinen Laboratoriums-Maßstab läßt man die Reaktion zur Vermeidung von Verlusten unterhalb des Äther-Siedepunktes vor sich gehen und ersetzt die fehlende Siedebewegung durch mechanisches Rühren. Man vermeide allzu konzentrierte Lösungen, da alsdann beim Umgießen am Kolbenrand einmal Entflammung auftrat, woraus wir damals auf eine Anwesenheit von Magnesiumdimethyl im Reaktionsprodukt schließen zu können glaubten⁶⁾.

Auch das eingangs erwähnte Bleitetramethyl stellt man nach Grüttnern und Krause⁷⁾ in völliger Reinheit mit Hilfe von Methyl-magnesiumchlorid dar. Wie neuere Versuche ergaben, entsteht auch bei diesem Präparat bei gemäßigter Einwirkung zunächst Bleitrimethyl, das sich jedoch schon beim Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade (mit Fraktionieraufsatz) größtenteils in Blei und Bleitetramethyl spaltet. Die Destillation ergibt sofort ein völlig einwandfreies Präparat. Rationell und besonders sauber ist auch die Darstellung über das Trimethyl-bleibromid mit Methyl-magnesiumchlorid.

Das reine Bleitetramethyl, das in braunen Glasstöpsel-Flaschen völlig unverändert unbegrenzt haltbar ist, kann, wie sich unlängst zeigte, unter gewissen Umständen sehr gefährlichen explosions-artigen Zerfall erleiden. Bei dem Versuch, ein etwa 15 g enthaltendes, verjüngtes Präparaten-Röhrchen abzuschmelzen, explodierten die mit Luft gemischten Dämpfe des sehr flüchtigen Präparates. Die Explosion initiierte dabei offenbar das Präparat selbst, das mit gewaltigem, im ganzen Gebäude hörbarem Donner-schlag eine große, schwarze Wolke von metallischem Blei lieferte. Der Experimentator erlitt dabei neben Verletzungen durch Glassplitter Verbrennungen und wurde zudem völlig von Bleistaub geschwärzt.

Beim Einschmelzen höhermolekularer Bleitetraalkyle, das in mehr als 100 Fällen vorgenommen wurde, ereignete sich niemals ein Unglücksfall.

³⁾ vergl. z. B. E. Krause und A. v. Grosse, B. **58**, 1933 [1925].

⁴⁾ Eine sehr praktische Vorschrift für Methyl-magnesiumbromid gibt Bygdén, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 421 [1911].

⁵⁾ Nur in der aromatischen Reihe erfolgt die Reaktion mit dem Magnesium zu langsam.

⁶⁾ Hierfür sprach auch, daß sich unter gewissen, nicht mit Sicherheit reproduzierbaren Bedingungen bei der sehr oft geübten Darstellung von Alkylmagnesiumchloriden öfters bedeutende Mengen von Magnesiumchlorid-Ätherat am Boden des Kolbens als meist halbfeste, schmierig-ölige Masse ausschieden. Sicherer noch als aus dieser Ausscheidung von Magnesiumchlorid, die z. T. auch durch die synthetische Wirkung des Magnesiums verursacht wird, scheint sich die Anwesenheit von Magnesiumdialkyl in der Grignard-Lösung aus Beobachtungen bei der Darstellung von Metallalkylen zu ergeben. Sie sollen den Gegenstand einer besonderen Mitteilung bilden. Vergl. die neuen Feststellungen von W. Schlenk und W. Schlenk jun., B. **62**, 920 [1929] über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. ⁷⁾ B. **49**, 1420 [1916].