

103. Egon Wiberg und Richard Bauer: Der Magnesiumwasserstoff MgH_2 ^{*})

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität München]
(Eingegangen am 14. März 1952)

Der Magnesiumwasserstoff MgH_2 läßt sich durch thermische Zersetzung von Magnesium-diäthyl bei 200° im Hochvakuum rein darstellen: $Mg(C_2H_5)_2 \rightarrow MgH_2 + 2C_2H_4$. Bei der Pyrolyse von Magnesium-dibutyl wird ein durch Magnesium verunreinigter Magnesiumwasserstoff gebildet, da sich hier bereits eine Nebenreaktion $MgR_4 \rightarrow Mg + R_3$ bemerkbar macht, die bei der thermischen Zersetzung von Magnesium-diphenyl zur Hauptreaktion wird.

Im Gemisch mit Magnesiumhalogenid entsteht der Magnesiumwasserstoff bei der Pyrolyse von Äthyl- und Butyl-magnesium-halogenid: $2 Mg(C_2H_5)X \rightarrow MgH_2 + MgX_2 + 2C_2H_4$, während beim Phenyl-magnesium-halogenid wie beim Magnesium-diphenyl die Diphenyl-Bildung – wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung von Magnesium-subhalogenid MgX – in den Vordergrund tritt: $2 MgRX \rightarrow 2 MgX + R_3$.

Der Magnesiumwasserstoff MgH_2 stellt eine weiße, feste, nicht-flüchtige, ätherunlösliche, wasserempfindliche und leicht oxydable Substanz dar, die im Hochvakuum erst oberhalb 280° in die Elemente zerfällt und mit Bor- und Aluminiumwasserstoff Doppelhydride der Formel $MgH_2 \cdot 2 BH_3 = Mg(BH_4)_2$ („Magnesiumboranat“) bzw. $MgH_2 \cdot 2 AlH_3 = Mg(AlH_4)_2$ („Magnesiummalanat“) bildet.

Vor 40 Jahren berichtete Pierre Jolibois¹⁾ über Versuche zur thermischen Zersetzung von Äthyl-magnesium-jodid, C_2H_5MgJ : „Si l'on élève la température à 175° environ, une réaction irréversible prend naissance, un dégagement d'éthylène presque pur à lieu, puis ce dégagement cesse lorsque 2 mol se sont dégagés pour 1 atom magnésium. À 280° , un autre gas se dégage, que l'analyse nous a montré être de l'hydrogène pur (1 mol par 1 atom Mg).“ Er deutete das Ergebnis seiner Versuche durch die Annahme, daß sich bei 175° die Reaktion



abspiele, der dann bei 280° die Zerfallsreaktion



folge²⁾. Es gelang ihm, durch Extraktion des primär gebildeten Pyrolyseprodukts (1) mit trockenem Äther den größten Teil des Magnesiumjodids herauszulösen, so daß ein Magnesiumwasserstoff MgH_2 hinterblieb, der nach den Angaben des Autors noch 16 Gewichtsprozente MgJ_2 als Verunreinigung enthielt.

Wenn die von Jolibois gegebene Deutung der Versuchsergebnisse zutraf, mußte es möglich sein, durch Pyrolyse von Magnesium-diäthyl statt von Äthyl-magnesium-jodid reinen Magnesiumwasserstoff zu gewinnen. Deshalb prüften wir die thermische Zersetzung von reinem Magnesium-diäthyl, $Mg(C_2H_5)_2$, das nach den Angaben von W. Schlenk und W. Schlenk jr.³⁾ aus einer ätheri-

^{*}) Herrn Geheimrat Professor Dr. Heinrich Wieland in dankbarer Verehrung zum 75. Geburtstag.

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 155, 353 [1912]; vergl. D. B. Clapp u. R. B. Woodward, Journ. Amer. chem. Soc. 60, 1019 [1938].

²⁾ Die von P. Jolibois angegebenen Molzahlen von Äthylen und Wasserstoff beziehen sich hiernach offensichtlich nicht auf das gesamte, sondern nur auf das nach Abzug des Magnesiumjodids verbleibende organisch gebundene Magnesium. ³⁾ B. 62, 920 [1929].

schen Äthyl-magnesium-halogenid-Lösung durch Ausfällen des im Gleichgewicht $2MgRX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$ befindlichen Magnesium- und Äthyl-magnesium-halogenids mittels Dioxans in dioxan-ätherischer Lösung gewonnen wurde und nach dem Abdestillieren des Äther-Dioxan-Gemischs i. Hochvak. als weiße, feste, jodidfreie, reine Substanz hinterblieb.

Über das Ergebnis der Pyrolyse sowie über weitere, damit in Zusammenhang stehende Versuche berichten die nachfolgenden Ausführungen^{4).}

I.) Darstellung des Magnesiumwasserstoffs MgH_2

Pyrolyse von Magnesium-dialkylen

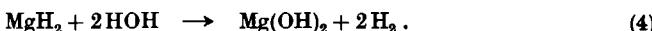
Magnesium-diäthyl

Erhitzt man Magnesium-diäthyl i. Hochvak. auf steigende Temperaturen, so beobachtet man schon oberhalb von 110° eine schwache Gasentwicklung, die bei 175° sehr lebhaft wird und bei 200° nach wenigen Stunden beendet ist. Das abgegebene Gas besteht zur Hauptsache $\sim \frac{4}{5}$) aus Äthylen, zum Rest ($\sim \frac{1}{5}$) aus Äthan. Das Verhältnis von Äthylen zu Äthan ist offenbar temperaturbedingt, indem bei tieferen Temperaturen bevorzugt Äthan, bei höheren bevorzugt Äthylen entsteht^{5).} Das nach Beendigung der Gas-Entwicklung im Zersetzungsgefäß zurückbleibende weiße, feste Reaktionsprodukt besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung MgH_2 (gef. $MgH_{1.97}$), ist also reiner Magnesiumwasserstoff.

Äthylen-Entwicklung: Die Menge des bei der Pyrolyse von Magnesium-diäthyl entwickelten Äthylens stimmt numerisch jeweils mit der Menge des bei der hydrolytischen Zersetzung des Pyrolyserückstandes gebildeten Wasserstoffs überein (gef. 149.9, 108.5, 73.1 ccm⁶⁾ C_2H_4 und 150.8, 108.5, 73.8 ccm H_2). Daraus geht hervor, daß die Magnesiumwasserstoff-Bildung mit der Äthylen-Entwicklung ursächlich verknüpft ist, wie dies in der Gleichung



zum Ausdruck kommt, wonach die Menge des abgespaltenen Äthylens die Ausbeute an Magnesiumwasserstoff und damit die Menge des bei der Hydrolyse des Magnesiumhydrids gebildeten Wasserstoffs bedingt:



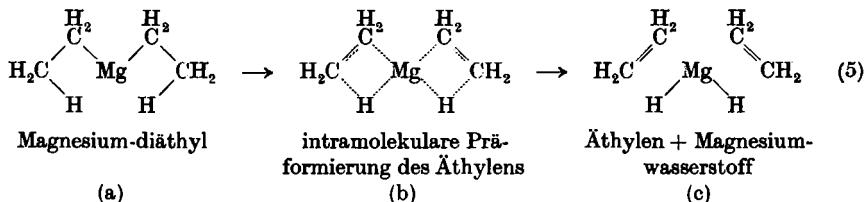
Die Abspaltung von Äthylen und Bildung von Magnesiumwasserstoff gemäß (3) läßt sich zwangsläufig einleuchtend deuten, wenn man annimmt, daß auch der Kohlenstoff wie das im Periodensystem benachbarte Bor bei Gegenwart geeigneter Resonanzpartner – hier von Magnesium – zur Ausbildung von

⁴⁾ Vergl. E. Wiberg, Angew. Chem. 62, 448 [1950]; E. Wiberg u. R. Bauer, Ztschr. Naturforsch. 5b, 396 [1950]; R. Bauer, Doktordissertat., München 1951; E. Wiberg, H. Goeltzer u. R. Bauer, Ztschr. Naturforsch. 6b, 394 [1951].

⁵⁾ Auch W. H. Carothers u. D. D. Coffman⁷⁾ beobachteten bei der therm. Zersetzung von Natriumäthyl ein analoges temperaturbedingtes Verhältnis von Äthylen und Äthan.

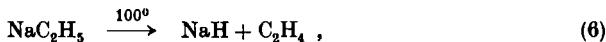
⁶⁾ Die Volumen-Angaben in dieser Arbeit beziehen sich, auch bei nichtgasförmigen Stoffen, auf Normalgase (0° , 760 Torr).

Wasserstoff-Resonanzbrücken befähigt ist. Denn dann geht der pyrolytischen Äthylen-Abspaltung gemäß dem Schema

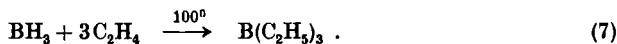


in überzeugender Weise eine Präformierung des Äthylens innerhalb des Moleküls voraus (5 b).

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, darauf hinzuweisen, daß auch in der ersten Gruppe des Periodensystems, beim Natrium, eine analoge Abspaltung von Äthylen aus der Äthylverbindung unter Bildung des Hydrids zu beobachten ist⁷⁾:



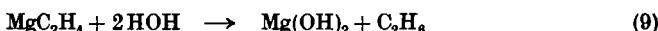
während in der dritten Gruppe, beim Bor, in Umkehrung dieser Reaktion Anlagerung von Äthylen an das Hydrid unter Bildung der Äthylverbindung erfolgt⁸⁾:



Äthan-Entwicklung: Für die Äthan-Entwicklung bei der Pyrolyse von Magnesium-diäthyl muß offensichtlich eine Nebenreaktion gemäß



verantwortlich gemacht werden, da bei $140-160^\circ$ mit dem Äthylen-Äthan-Strom eine organische Magnesiumverbindung übergeht, die sich in einer an das Pyrolysegefäß angeschlossenen Vorlage niederschlägt und bei der Hydrolyse Äthan ergibt. In Übereinstimmung mit der Gleichung



entsteht dabei je Grammatom 1 Mol Äthan (gef. 5.9, 24.8, 15.8 ccm⁶) Mg und 5.9, 24.8, 15.2 ccm C_2H_6), und die Menge des in Form des Destillats enthaltenen Magnesiums entspricht in Übereinstimmung mit der Gleichung (8) angenähert⁹⁾ der Menge des bei der Pyrolyse entwickelten Äthans (gef. z.B. 19 ccm C_2H_6 und 16 ccm Mg). Die Gleichung (8) stellt im Grunde nichts anderes als den Übergang eines „primären Salzes“ des Äthans, $Mg(C_2H_5)_2$, in ein „sekundäres Salz“, MgC_2H_4 , dar¹⁰), vergleichbar etwa der thermischen Umwandlung von primären Carbonaten in sekundäre: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2CO_3$.

⁷⁾ W. H. Carothers u. D. D. Coffman, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 588 [1929].

⁸⁾ D. T. Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 2053 [1948].

⁹⁾ Daß die Übereinstimmung nicht vollkommen ist, liegt daran, daß sich das Destillat teilweise im Überleitungsrohr zur Vorlage niederschlug und so nicht ganz quantitativ erfaßt wurde.

¹⁰⁾ Bei der Pyrolyse des Magnesium-dimethyls wandelt sich das „primäre Magnesiumsalz“ des Methans nach P. Jolibois (Compt. rend. Acad. Sciences 156, 712 [1913]) sogar in das „quartäre Salz“ (Magnesiumcarbid) um: $2Mg(CH_3)_2 \xrightarrow{240^\circ} Mg_2C + 3CH_4$.

Die Erscheinungsform des magnesiumorganischen Destillats MgC_2H_4 ändert sich im Verlaufe der Pyrolyse von Magnesium-diäthyl, indem sich in der Vorlage zunächst Kristalle abscheiden, die auf dem Wege über eine Schmiere allmählich in eine farblose, glasig-amorphe, an der Luft selbstentzündliche, nicht-flüchtige, in Äther nicht oder nur schwer lösliche Substanz übergehen. Offenbar ist diese Umwandlung auf eine Polymerisation der primär gebildeten, niedermolekularen, i. Hochvak. destillierenden Verbindung $(MgC_2H_4)_n$ zu einem hochmolekularen Produkt $(MgC_2H_4)_x$, etwa der Struktur



zurückzuführen. Bei mehrstündigem Erhitzen des Kondensats auf 200° i. Hochvak. verflüchtigt sich ein Teil der Verbindung, während der andere Teil unter Gasentwicklung in Magnesiumwasserstoff übergeht.

Magnesium-dibutyl

Auch durch Pyrolyse von Magnesium-dibutyl kann Magnesiumwasserstoff gewonnen werden. Erhitzt man Magnesium-dibutyl i. Hochvak. auf steigende Temperaturen, so setzt bei $170-180^\circ$ eine lebhafte Gasentwicklung ein, die bei 200° nach mehreren Stunden beendet ist und zu einer festen, weißen, mit Wasser lebhaft unter Wasserstoff-Entwicklung reagierenden Magnesiumverbindung führt. Das Gas besteht nach der Analyse zur Hauptsache ($\sim 80\%$) aus Buten, zum Rest aus etwa gleichen Teilen Butan und Octan. Hieraus geht hervor, daß wie im Falle des Magnesium-diäthyls (3), so auch hier die Hauptreaktion in einer Abspaltung von Olefin und Bildung von Magnesiumwasserstoff besteht:

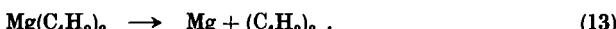


Ebenso wandelt sich, wie die Entwicklung von Butan zeigt, in Analogie zur Pyrolyse des Magnesium-diäthyls (8) ein Teil des „primären Butansalzes“ in ein „sekundäres Salz“ um:



das während der Pyrolyse übergeht, sich in der Vorlage zunächst in Form einer Flüssigkeit niederschlägt und dann allmählich in eine nichtflüchtige, feste, farblose, leichtschmelzende Substanz übergeht.

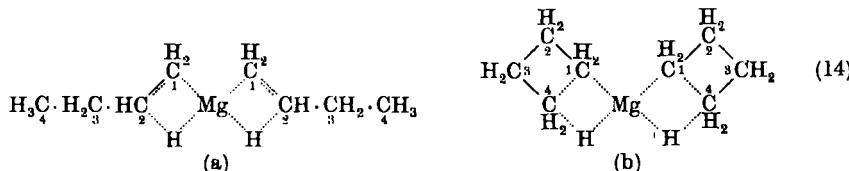
In etwa gleicher Größenordnung spielt sich daneben, zum Unterschied von der thermischen Zersetzung des Magnesium-diäthyls, noch eine zweite Nebenreaktion ab, die auf dem Zerfall des Magnesium-dibutyls in Magnesium und Octan beruht:



Das so gebildete Magnesium verunreinigt den im Pyrolysegefäß zurückbleibenden Magnesiumwasserstoff, so daß die Pyrolyse von Magnesium-dibutyl weniger als die Pyrolyse von Magnesium-diäthyl zur Reindarstellung von Magnesiumwasserstoff geeignet ist.

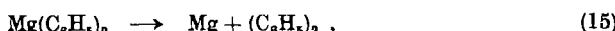
Aus der Tatsache, daß es sich bei dem aus den Butylgruppen abgespaltenen Buten, C_4H_8 , (11) um Buten-(1) und nicht um Buten-(2) oder Cyclobutan

handelt¹¹⁾, geht hervor, daß sich bei den höheren Magnesium-dialkylen bevorzugt die benachbarten (14a) und nicht die weiter entfernten, z.B. endständigen Kohlenstoffatome (14b) an den zur Deutung der Olefinabspaltung angenommenen Resonanzbrücken – vergl. Gleichung (5) – beteiligen:



Magnesium-diphenyl

Die beim Magnesium-dibutyl beobachtete Nebenreaktion (13) wird beim Magnesium-diphenyl zur Hauptreaktion. Erhitzt man Magnesium-diphenyl i. Hochvak. bis auf 210° , so tritt etwa zwischen 150 und 200° ein durchgreifender Abbau ein, der in der Hauptsache zu Magnesium und Diphenyl führt:



während eine Nebenreaktion zur Bildung von Benzol Veranlassung gibt, die wohl analog den Nebenreaktionen des Magnesium-diäthyls (8) und Magnesium-dibutyls (12) durch den Übergang des „primären“ in ein „sekundäres Magnesiumsalz“ des Benzols zu erklären ist:

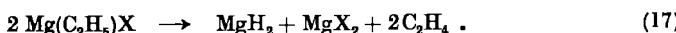


Der braune, pulvige Pyrolyserückstand, der hiernach zur Hauptsache aus Mg und MgC_6H_4 besteht, reagiert mit Wasser nicht unter Wasserstoff-Entwicklung, enthält also keinen Magnesiumwasserstoff. Er ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure teilweise (MgC_6H_4 ?) in eine Flüssigkeit über, wobei das Magnesium freigelegt wird, das mit der Salzsäure sofort lebhaft unter Wasserstoff-Entwicklung reagiert.

Pyrolyse von Grignardverbindungen

Äthyl-magnesium-halogenid

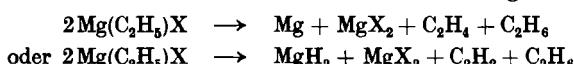
Die Pyrolyse von Äthyl-magnesium-bromid und -jodid führt wie die Pyrolyse von Magnesium-diäthyl (3) bei 180 – 230° zur Abspaltung von Äthylen und Bildung von Magnesiumwasserstoff, der in diesem Falle mit Magnesium-halogenid vermischt ist:



Und zwar entsteht in Übereinstimmung mit der Gleichung (17) je Mol. angewandter Grignardverbindung 1 Mol. Äthylen. Die weitere thermische Zersetzung des Pyrolyserückstandes ($MgH_2 + MgX_2$) bei 300 – 350° liefert erwartungsgemäß ($MgH_2 + MgX_2 \rightarrow Mg + H_2 + MgX_2$) unter Abscheidung von metallischem Magnesium $\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoff je Mol. des nach (17) entwickelten

¹¹⁾ Die Identifizierung als Buten-(1) wurde bei dem aus Butyl-magnesium-bromid (S. 598) abgespaltenen Olefin durchgeführt.

Äthylens. Die gleiche Menge Wasserstoff bildet sich, ebenfalls erwartungsgemäß, bei der Behandlung des nunmehr verbleibenden neuen Pyrolyserückstandes ($Mg + MgX_2$) mit methylalkoholischer Salzsäure ($Mg + MgX_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2 + MgX_2$). Eine kleine Nebenreaktion der Pyrolyse von Äthylmagnesium-halogenid (17) führt wie im Falle der Pyrolyse von Magnesium-diäthyl (S. 595) zur Bildung von Äthan. Seine Entstehung hängt wie dort von der Pyrolysetemperatur ab und kann fast völlig unterdrückt werden, wenn man die Grignardverbindung rasch auf die Pyrolysetemperatur von 220° bringt, während sie bei ganz langsamem Anwärmen auf 175° merklich wird (20%). Zum Unterschied von der Pyrolyse des Magnesium-diäthyls ist die Äthan-Entwicklung in diesem Falle nicht mit der gleichzeitigen Bildung einer flüchtigen organischen Magnesiumverbindung – vergl. (8) – verknüpft, da der Pyrolyserückstand das gesamte in Form von Grignardverbindung eingebrachte Magnesium enthält. Wahrscheinlich ist die Äthan-Entwicklung auf Reaktionen wie



zurückzuführen.

Magnesiumwasserstoff und Magnesiumhalogenid scheinen im ersten Pyrolyseprodukt (17) teilweise auch als Magnesium-wasserstoff-halogenid $MgHX$, also in Form des Grundkörpers der Grignardverbindungen $MgRX$, vorzuliegen, da es in Bestätigung der Ergebnisse von P. Jolibois (S. 593) z. B. nicht gelingt, aus dem Pyrolyserückstand von Äthyl-magnesium-jodid sämtliches Jod mit trockenem Äther als Magnesiumjodid herauszulösen, was die Annahme nahelegt, daß das ungelöst zurückbleibende Jod nicht als MgJ_2 , sondern als $MgHJ$ vorhanden ist.

Die Bildung von Olefin und Mg-H-Bindungen bei der Pyrolyse von Grignardverbindungen (17) vermag, wie in diesem Zusammenhang erwähnt sei, zahlreiche in der Literatur beschriebene „anomale“, d. h. unter Olefin-Abspaltung und einfacher Hydrierung ablaufende Grignardreaktionen zwanglos zu deuten¹²⁾.

Butyl-magnesium-bromid

Die bei der Pyrolyse von *n*-Butyl-magnesium-bromid bei 200° entstehenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe bestehen überwiegend aus Buten-(1), während der Pyrolyserückstand mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung reagiert, also Magnesiumwasserstoff enthält. Hiernach zerfällt das Butylmagnesium-bromid bei der thermischen Zersetzung analog der Äthylverbindung (17) gemäß der Gleichung



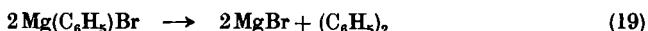
Phenyl-magnesium-bromid

Die Pyrolyse von Phenyl-magnesium-bromid bei 300° i. Hochvak. führt in Analogie zur Zersetzung des Magnesium-diphenyls (15) weitgehend¹³⁾ zur Bil-

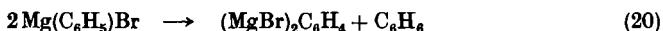
¹²⁾ Vergl. E. Wiberg u. R. Bauer, Ztschr. Naturforsch. 7b, 129 [1952].

¹³⁾ Zu etwa 25 % des bei der Darstellung von Phenyl-magnesium-bromid in Form von Brombenzol eingeführten Phenyls.

dung von Diphenyl, wobei ein dunkelbrauner Rückstand hinterbleibt, der zum Unterschied vom Pyrolyserückstand des Magnesium-diphenyls (metallisches Magnesium) auf Wasserzusatz explosionsartig heftig Wasserstoff entwickelt und möglicherweise gemäß



Magnesium-sub-bromid $MgBr$ (Pseudonatrium-Struktur des Magnesiumatoms) enthält. Ein weiterer, etwa halb so großer Teil des Phenyl-magnesium-bromids spaltet Benzol ab, wobei sich möglicherweise in Analogie zur Nebenreaktion (16) des Magnesium-diphenyls eine Reaktion der Art



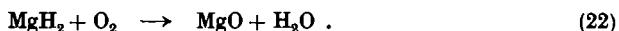
abspielt. Die Pyrolyse verdient eingehendere Untersuchung.

II.) Eigenschaften des Magnesiumwasserstoffs MgH_2

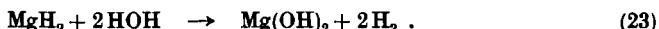
Der bei der thermischen Zersetzung von Magnesium-diäthyl gemäß (3) gebildete und im Pyrolysegefäß zurückbleibende feste, weiße, nichtflüchtige, reine Magnesiumwasserstoff MgH_2 ist in Äther unlöslich und im Hochvakuum bis 280° beständig. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt er in seine Elemente:



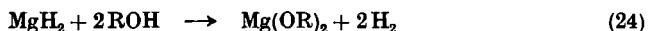
An der Luft erwärmt er sich in Form kleinerer Mengen etwa wie gepulvertes Calciumhydrid, ohne sich zu entzünden, während größere Mengen bei entsprechend feiner Verteilung infolge der sehr starken Wärmeentwicklung von selbst Feuer fangen und zu Magnesiumoxyd und Wasser verbrennen:



Mit Wasser reagiert Magnesiumwasserstoff heftig unter Wasserstoff-Entwicklung:



Leitungswasser gibt dabei, wohl infolge seines Sauerstoffgehaltes, zur Entzündung des gebildeten Wasserstoffs Veranlassung, während bei Verwendung von ausgekochtem destilliertem Wasser keine Selbstentzündung des Wasserstoffs zu beobachten ist. Mit Methanol setzt sich Magnesiumwasserstoff unter Bildung von Magnesium-alkoholat und Wasserstoff um:

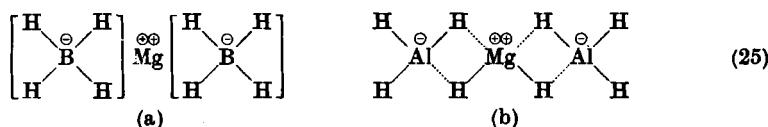


Mit Bor- und Aluminiumwasserstoff bildet er Doppelhydride der Zusammensetzung $MgH_2 \cdot 2BH_3 = Mg(BH_4)_2$ („Magnesium-boranat“)¹⁴⁾ bzw. $MgH_2 \cdot 2AlH_3 = Mg(AlH_4)_2$ („Magnesium-alanat“)¹⁵⁾, die sich in ihrem Hydrierungsvermögen an die entsprechenden Verbindungen des Lithiums, $Li \cdot BH_3 = LiBH_4$ bzw. $LiH \cdot AlH_3 = LiAlH_4$ anschließen und von denen die äther-

¹⁴⁾ Vergl. E. Wiberg u. R. Bauer, Ztschr. Naturforsch. 5b, 397 [1950], 7b, 58 [1952].

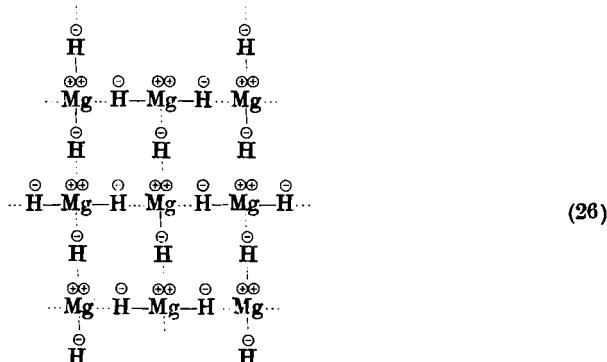
¹⁵⁾ Vergl. E. Wiberg u. R. Bauer, Ztschr. Naturforsch. 5b, 397 [1950], 7b, 131 [1952].

unlösliche Borverbindung mehr salzartig (25a), die ätherlösliche Aluminiumverbindung mehr homöopolar (25b) aufgebaut ist:



Über ihre Darstellung und Eigenschaften wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Was den Aufbau des Magnesiumwasserstoffs selbst betrifft, so dürften die in seinem Gitter wirksamen Bindekräfte entsprechend der Stellung des Magnesiums im Periodensystem der Elemente einen Übergang von der Ionenbindung des Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calciumhydrids zur Atombindung des Beryllium-, Bor-, Aluminium- und Galliumwasserstoffs darstellen, entsprechend einem Ionengitter mit Resonanzbrücken. Schematisch ins Zweidimensionale übertragen:



Zum Vergleich könnte man hier das Gitter des Eises heranziehen, in welchem ebenfalls Wasserstoffbrücken, nur mit umgekehrter Polarität ($H-O-H$ gegenüber $H-Mg-H$) wirksam sind.

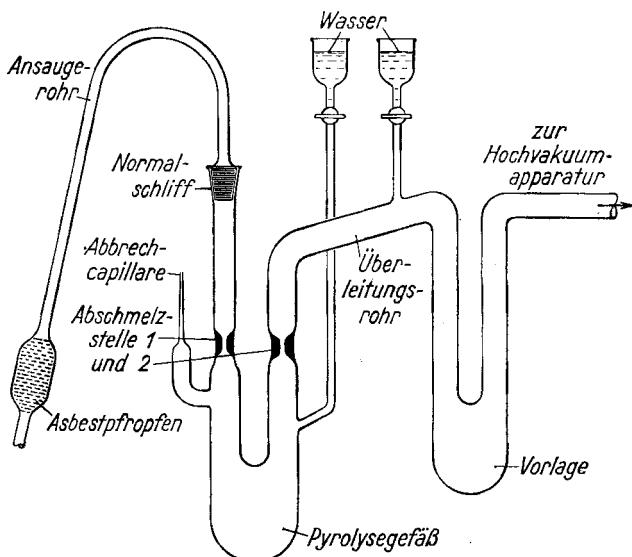
Für Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie Hrn. Direktor Dr. Dr. E. h. E. Kuss von der Duisburger Kupferhütte zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Pyrolyse von Magnesium-dialkylen

Magnesium-diäthyl. Darstellung: In Anlehnung an die Vorschrift von W. Schlenk und W. Schlenk jr.³⁾ wurden in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter 10 g (9.2 l) Grignard-Magnesium in 100 ccm trockenem Äther unter Rühren im Verlauf von 2 Stdn. mit einer Lösung von 75 g (10.8 l) Äthyljodid in 400 ccm Äther umgesetzt. Nach Aufhören der Reaktion wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, bis praktisch alles Magnesium gelöst war. Beim Eintropfen dieser äther. Grignard-Lösung in 250 ccm kräftig gerührtes trockenes Dioxan fiel das im Gleichgewicht $2MgRJ \rightleftharpoons MgR_2 + MgJ_2$ befindliche $MgRJ$ und MgJ_2 aus, so

daß eine jodidfreie, dioxan-äther. Lösung von Magnesium-diäthyl hinterblieb; die unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durch eine Fritte abgesaugt wurde. 20 ccm dieser Lösung entwickelten mit Wasser 159.4 ccm Äthan und lieferten 384.2 mg Magnesiumpyrophosphat, entspr. 83.9 mg = 77.4 ccm Magnesium. Hiernach war das Mol.-Verhältnis $Mg : C_2H_5 = 77.4 : 159.4 = 1 : 2.06$, wodurch die Anwesenheit von Magnesium-diäthyl bewiesen war. Die Lösung war sehr feuchtigkeitsempfindlich, so daß ihr Magnesiumdiäthyl-Gehalt bei Berührung mit Luft rasch abnahm.



Abbild. Pyrolyse-Apparatur

Pyrolyse: Zur Pyrolyse des Magnesium-diäthyls diente die in der Abbild. wiedergegebene, an eine Stocksche Hochvakuumapparatur angeschlossene Anordnung. Mittels eines Ansaugerohres, das in einer Erweiterung am vorderen Ende einen vorher mit Salzsäure gewaschenen und dann ausgeglühten Asbestpropfen trug und mit dem Pyrolysegefäß durch einen Normalschliff verbunden war, wurden 100 ccm einer dioxan-äther. Lösung von Magnesium-diäthyl in das gut getrocknete und mit Wasserstoff durchspülte Pyrolysegefäß eingesaugt¹⁶⁾. Dann wurde das Ansaugerohr entfernt und der freie Schenkel des Pyrolysegefäßes durch eine Schliffkappe verschlossen, worauf nach Einfrieren der Magnesium-diäthyl-Lösung mit flüssigem Stickstoff Hochvakuum hergestellt und der Schliff an der Abschmelzstelle 1 abgezogen werden konnte¹⁷⁾. Durch Abdestillieren i. Hochvak. bei Zimmertemperatur ließ sich anschließend im Verlaufe von 4 Stdn. das Äther-Dioxan-Gemisch völlig entfernen, wobei das feste, weiße Magnesium-diäthyl hinterblieb,

¹⁶⁾ Das Filtrieren durch einen Asbestpropfen erwies sich als notwendig, um zu verhindern, daß Magnesiumhydroxyd – entstanden durch teilweise Hydrolyse der feuchtigkeitsempfindlichen Magnesium-diäthyl-Lösung – mit in das Pyrolysegefäß gelangte. Bei den ersten Pyrolyseversuchen, bei denen diese Vorsichtsmaßregel nicht eingehalten wurde, ergab sich bei der Analyse des Pyrolyserückstandes (MgH_2) wegen der Beimischung von Magnesiumoxyd stets ein zu großes Mg/H-Verhältnis.

¹⁷⁾ Es ist notwendig, den Schliff abzuziehen, weil Schliffe bei höherer Temperatur – die Pyrolyse erfordert Temperaturen bis zu 200° – erfahrungsgemäß nicht mehr hochvakuumdicht sind.

das dann im Ölbad langsam auf steigende Temperaturen erhitzt wurde¹⁸⁾. Oberhalb 110° begann eine ganz schwache Gas-Entwicklung, die sich allmählich steigerte und bei 175° sehr heftig wurde. Bei 140–160° ging in geringen Mengen ein farbloses Destillat über, das sich in Form spießiger Kristalle teils im Überleitungsrohr, teils in der anschließenden Vorlage absetzte und im Verlaufe der Pyrolyse in eine schmierige, schließlich glasartig-amorphe Substanz überging. Als Hauptprodukt der Pyrolyse blieb im Zersetzungsgefäß eine feste, weiße Substanz zurück. Die Gas-Entwicklung war nach 3 stdg. Erhitzen auf 200° beendet (73.1 ccm Äthylen, 19.0 ccm Äthan, 2.5 ccm Wasserstoff, kein Acetylen), worauf das Pyrolysegefäß i. Hochvak. an der Abschmelzstelle 2 abgeschmolzen wurde¹⁹⁾.

Mittels der Abbrechcapillare und eines Vak.-Rohröffners²⁰⁾ konnte nun das Pyrolysegefäß mit der Hochvak.-Apparatur verbunden und über die angeschmolzene Zuleitung mit ausgekochtem dest. Wasser beschickt werden. Hierbei entwickelte sich reiner, äthan- und äthylenfreier Wasserstoff (73.8 ccm). Die Magnesium-Bestimmung²¹⁾ ergab 40.6 mg = 37.4 ccm Mg, was für die hydrolytisch zersetzte Magnesiumverbindung die Formel $MgH_{73.8/37.4} = MgH_{1.97}$ ergibt²²⁾. Die hydrolytisch gebildete Menge Wasserstoff (73.8 ccm) stimmte erwartungsgemäß (vergl. S. 594) mit der pyrolytisch gebildeten Äthylenmenge (73.1 ccm) überein²³⁾.

Die in analoger Weise durchgeführte, heftig verlaufende Hydrolyse des Destillats in der Vorlage ergab 15.2 ccm Äthan, 0.7 ccm Äthylen und keinen Wasserstoff. Die Magnesium-Bestimmung²¹⁾ lieferte 17.1 mg = 15.8 ccm Mg. Hiernach entfiel in der Verbindung auf 1 Mg-Atom 1 Äthan-Radikal²⁴⁾, was zwangsläufig zu der Bruttoformel MgC_2H_4 führt²⁵⁾.

Magnesium-dibutyl: Wie im Falle des Magnesium-diäthyls wurde auch hier eine dioxan-äther. Lösung von Magnesium-dibutyl hergestellt, wobei in Abänderung der Schlenkschen Vorschrift³⁾ zur Verbesserung der Ausbeute²⁶⁾ nach Zugabe des Dioxans die Reaktionsmischung einen Tag lang kräftig gerührt wurde.

Etwa 150 ccm dieser Magnesium-dibutyl-Lösung wurden in einer Pyrolyse-Apparatur (die sich von der in der Abbild. wiedergegebenen Anordnung nur dadurch unterschied, daß das Überleitungsrohr nicht aufwärts, sondern abwärts geneigt war und als T-Stück nach unten noch eine abschmelzbare Ampulle trug) in der beim Magnesium-diäthyl geschilderten Weise von Äther und Dioxan befreit und der Rückstand (Magnesium-dibutyl) 10 Stdn. in einem Aluminiumblock auf 200° erhitzt. Hierbei erfolgte eine kräftige Kohlenwasserstoff-Entwicklung, und es sammelten sich in der Abschmelzampulle als Nebenprodukt einige Flüssigkeitstropfen, die im Verlaufe eines Tages schmierig, dann fest wurden. Das Hauptprodukt der Zersetzung, Magnesiumwasserstoff, MgH_2 , blieb zusammen mit etwas metallischem Magnesium im Pyrolysegefäß zurück.

¹⁸⁾ Beim Erhitzen des Pyrolysegefäßes im Ölbad muß darauf geachtet werden, daß die beiden Abschmelzstellen und die Abbrechcapillare in das Ölbad eintauchen, damit sich das als Nebenprodukt neben MgH_2 auftretende magnesiumorganische Destillat (s. oben) nicht im Raum des Pyrolysegefäßes niederschlagen kann.

¹⁹⁾ Beim Abschmelzen wurde an der Abschmelzstelle eine geringe Wasserstoff-Entwicklung und Magnesium-Abscheidung beobachtet.

²⁰⁾ A. Stock, B. 51, 983 [1918]. ²¹⁾ Als Magnesiumpyrophosphat.

²²⁾ Der Hydrolyse-Wasserstoff stammt zur Hälfte aus der Verbindung, zur anderen Hälfte aus dem Wasser.

²³⁾ Dies war auch bei zwei anderen, in gleicher Weise durchgeführten Pyrolysen der Fall (gef. 149.9, 108.5 ccm C_2H_4 u. 150.8, 108.5 ccm H_2).

²⁴⁾ Auch bei zwei weiteren, in gleicher Weise durchgeführten Pyrolysen war das Verhältnis von Magnesium zu Hydrolyse-Äthan im Destillat gleich 1:1 (gef. 24.8, 5.9 ccm C_2H_6 und 24.8, 5.9 ccm Mg).

²⁵⁾ Daneben enthielt das magnesiumorgan. Kondensat offenbar geringe Mengen MgC_2H_2 , wie aus der hydrolytischen Bildung von etwas Äthylen (0.7 ccm) hervorgeht. Bei anderen Pyrolyseversuchen war das Hydrolyse-Gas äthylenfrei.

²⁶⁾ C. R. Noller u. W. R. White, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1354 [1937].

Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe (1.56 g) bestanden, wie durch Fraktionierung und Addition von Brom festgestellt wurde, zu etwa 80 Mol.-% aus Buten, zu 10% aus Butan und zu weiteren 10% aus Octan, nebst geringen Verunreinigungen an höheren Kohlenwasserstoffen. Das in der Ampullen-Vorlage gesammelte feste, ätherunlösliche Kondensat (MgC_4H_8) wurde durch Abschmelzen von der Pyrolyse-Apparatur abgetrennt, mittels eines Vak.-Rohröffners²⁰⁾ in eine Dampfdruck-Meßvorrichtung übergeführt und hier auf steigende Temperaturen erhitzt. Hierbei schmolz die Substanz bei etwa 60° und wies bis 180° keinen meßbaren Dampfdruck auf²⁷⁾.

Magnesium-diphenyl: 50 ccm einer in Analogie zur Magnesium-diäthyl-Lösung aus 9.6 g (8.8 l) Magnesium und 60 g (8.6 l) Brombenzol in 150 ccm Äther durch Zusatz von Dioxan bereiteten dioxan-äther. Lösung von Magnesium-diphenyl wurden in der schon beschriebenen Pyrolyse-Apparatur (Abbild.) i. Vak. zuerst bei Zimmertemperatur, dann durch 4stdg. Erwärmen im Wasserbad von Äther und Dioxan befreit und der Rückstand (Magnesiumdiphenyl) in einem Aluminiumblock 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Hierbei ging in geringen Mengen eine Substanz über, die sich an den Wandungen der Vorlage in Form schöner, farbloser Kristalle niederschlug. Bei weiterem 4stdg. Erhitzen auf 170 bis 210° traten diese Kristalle, die als Diphenyl identifiziert werden konnten (Schmp. 68°; Diphenyl 69°), in größerer Menge auf. Außerdem entstanden noch etwa 1 ccm flüssiges Benzol und $\frac{1}{2}$ ccm Normalgas Äthylen. Bei 310–330° destillierte im Verlaufe von 3 Stdn. etwas gelbbraunes, bald erstarrendes Öl über, das in Aceton völlig löslich war und sich bei näherer Untersuchung als stark mit höheren Kohlenwasserstoffen verunreinigtes Diphenyl erwies.

Der im Zersetzungsgefäß zurückgebliebene braune, pulvrige Pyrolyse-Rückstand reagierte nicht mit Wasser, enthielt also keine Mg-H-Bindungen. Extraktion mit Aceton ergab nur noch Spuren von Diphenyl, während der Rückstand selbst in allen greifbaren organ. Lösungsmitteln unlöslich war. Beim Kochen mit verd. Salzsäure verflüssigte sich ein Teil und gab metallisches Magnesium frei, das sofort mit der Salzsäure unter heftiger Wasserstoff-Entwicklung weiter reagierte. Nach Beendigung der Hydrolyse blieb auf der währ. Lösung ein gelbliches Öl zurück, das bald zu einer Haut erstarrte, sich dann in Aceton lösen ließ und aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen bestanden haben dürfte.

Pyrolyse von Grignardverbindungen

Äthyl-magnesium-bromid. Darstellung: Eine Lösung von 44 g (9.1 l) Äthylbromid in frisch über Lithium-alanan dest. Äther wurde unter Eiskühlung, Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und kräftigem Röhren tropfenweise zu 10 g (9.2 l) Magnesium in absolv. Äther gegeben. Nach Beendigung der Reaktion lag eine violett-schwarze Grignard-Lösung vor, die unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durch eine mit Kieselgur (1 cm dicke, mit Salzsäure ausgekochte und geglühte Schicht) beschickte Glasfritte filtriert wurde und dabei eine wasserklare, äther. Lösung von Äthylmagnesium-bromid ergab. 10 ccm dieser Lösung enthielten nach der Analyse²⁸⁾ 423 ccm Mg, 378 ccm C_2H_5 und 449 ccm Br. Hiernach kamen auf 378 ccm $Mg(C_2H_5)Br$ rund 40 ccm $MgBr_2$, entsprechend einer über 90-proz. Ausbeute an $Mg(C_2H_5)Br$, bez. auf das vorhandene Magnesium.

Pyrolyse: 10 ccm der vorstehenden Grignard-Lösung, enthaltend 378 ccm $Mg(C_2H_5)Br$, wurden in der in der Abbild. wiedergegebenen Zersetzungssapparatur durch Abdestillieren des Lösungsmittels i. Hochvak. (zunächst bei Zimmertemperatur, dann

²⁷⁾ Es waren im Verlaufe eines 3 $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzens auf 180° lediglich eine kleine irreversible Gasentwicklung und geringe Magnesium-Abscheidung zu beobachten.

²⁸⁾ Zur Analyse wurden 10.9 ccm der äther. Grignard-Lösung i. Hochvak. vom Äther befreit und der weiße, trockene Rückstand ($Mg(C_2H_5)Br + MgBr_2$) mittels währ. Dioxans gemäß $Mg(C_2H_5)Br + HOH \rightarrow Mg(OH)Br + C_2H_6$ hydrolytisch zersetzt. Hierbei entwickelten sich 412 ccm reines Äthan (vor der Messung zur Befreiung von Dioxen und Feuchtigkeit durch ein Bad von –100° geleitet), während die Magnesium- und Brombestimmung 499.5 mg Mg bzw. 1744 mg Br lieferte.

4 Stdn. bei 100°) von Äther befreit und der rein weiße Rückstand in einem Aluminiumblock rasch auf $220\text{--}230^\circ$ erhitzt, wobei bei etwa 175° eine kräftige Kohlenwasserstoff-Entwicklung einsetzte. Nach etwa 4 Stdn. war die Gas-Entwicklung beendet, doch wurde zur Sicherheit noch weitere 44 Stdn. erhitzt. Das Volumen des zur Befreiung von etwaigen Ätherspuren durch ein Bad von -120° geleiteten, wasserstoff-freien Gases betrug 377 ccm, so daß je Mol. Grignardverbindung genau 1 Mol. Kohlenwasserstoff entstanden war. Nach der Analyse bestand das Gas aus 361 ccm Äthylen²⁹⁾ und 16 ccm Äthan³⁰⁾, so daß fast reines (96-proz.) Äthylen vorlag³¹⁾.

Die thermische Zersetzung des Pyrolyserückstandes ($MgH_2 + MgBr_2$) bei $300\text{--}350^\circ$ ergab 185 ccm reinen Wasserstoff, d.h. $\frac{1}{2}$ Mol. H_2 je Mol. angewandter Grignardverbindung. Der hierbei verbleibende schwarze Zersetzungsrückstand ($Mg + MgBr_2$) reagierte heftig mit aufkondensiertem, wasserfreiem Methanol und entwickelte dabei 158 ccm, nach Zugabe von Salzsäure noch weitere 30 ccm, insgesamt also 188 ccm Wasserstoff, entsprechend $\frac{1}{2}$ Mol. H_2 je Mol. angewandter Grignardverbindung. Die Magnesium-Bestimmung im Rückstand ergab 429 ccm Mg, was mit der Parallelbestimmung (423 ccm; vergl. unter Darstellung) praktisch übereinstimmt.

Äthyl-magnesium-jodid: Aus 10 g (9.2 l) Magnesium und 70 g (10.1 l) Äthyljodid wurde in üblicher Weise eine äther. Lösung von Äthyl-magnesium-jodid hergestellt und die Grignardverbindung nach Abdampfen des Lösungsmittels in der beim Magnesium-diäthyl geschilderten Weise bei $180\text{--}200^\circ$ thermisch zersetzt. Hierbei bildeten sich 4.8 l Äthylen, was etwa 50% der gemäß dem angewandten Äthyljodid maximal möglichen Äthylenmenge (10.1 l) entspricht³²⁾. In der Vorlage der Pyrolyse-Apparatur (Abbild.) sammelte sich nur eine Spur (enthaltend 10 mg Mg) der bei der Pyrolyse von Magnesium-diäthyl in größerer Menge auftretenden Verbindung MgC_2H_4 . Der Pyrolyse-Rückstand, der aus Magnesiumwasserstoff (2.4 l Normalgas) und Magnesiumjodid bestand, wurde anschließend über 20 mal mit je 250 ccm absol. Äther extrahiert, um das in Äther lösliche Magnesiumjodid vom ätherunlöslichen Magnesiumwasserstoff zu trennen. Während die ersten Äther-Anteile beträchtliche Mengen an Magnesiumjodid enthielten, war in den letzten Anteilen nur noch spurenweise Jod nachzuweisen. Der Rückstand enthielt nach der Extraktion noch 6.574 g Jod, während die restlichen 50 g vom Extraktionsäther herausgelöst worden waren³³⁾.

Butyl-magnesium-bromid: Eine aus 12 g (11.1 l) Magnesium und 74 g (12.1 l) *n*-Butylbromid gewonnene Probe von *n*-Butyl-magnesium-bromid wurde nach Abdampfen des Äthers im Ölumpenvakuum einen Tag auf 200° erhitzt, wobei alsbald Pyrolyse unter Abspaltung von Kohlenwasserstoff und Bildung eines mit Wasser lebhaft

²⁹⁾ Beim Schütteln des Pyrolysegases mit feuchtem Brom unter Bildung von Dibromäthan absorbiert. Ob das absorbierte Äthylen etwas Acetylen enthielt (vergl. S. 597), wurde nicht besonders nachgeprüft.

³⁰⁾ Das bei der Behandlung des Pyrolysegases mit Brom nicht absorbierte Gas (Äthan) wurde vor der Messung zwecks Befreiung von Brom und Dibromäthan durch ein Bad von -90° geleitet.

³¹⁾ Nimmt man die Pyrolyse bei niedrigeren Temperaturen vor, so steigt der Äthan-Gehalt. So ergab ein Pyrolyseversuch, bei dem das Äthyl-magnesium-bromid im Ölbad sehr langsam bis auf 175° erwärmt und die Temperatur erst nach Stunden weiter gesteigert wurde, ein Gas, das nur zu 80% aus Äthylen und zu 20% aus Äthan bestand.

³²⁾ Etwa $\frac{1}{4}$ des angewandten Magnesiums hatte hiernach mit dem Äthyljodid nicht unter Bildung von Äthyl-magnesium-jodid ($Mg + RJ \rightarrow MgRJ$), sondern unter Entwicklung von Butan ($Mg + 2RJ \rightarrow MgJ_2 + R_2$) reagiert, so daß rund die Hälfte des angewandten Äthyljodids der anschließenden Pyrolyse entging. Auch P. Jolibois³⁴⁾ erhielt bei der Pyrolyse von Äthyl-magnesium-jodid (vergl. S. 593) nur etwa die Hälfte (450 ccm Normalgas) der gemäß dem eingesetzten Äthyljodid maximal möglichen (850 ccm Normalgas) Magnesiumwasserstoff-Menge.

³³⁾ P. Jolibois³⁴⁾ konnte aus dem Pyrolyse-Rückstand von Äthyl-magnesium-jodid mit trockenem Äther von 9.66 g Jod alles bis auf 120 mg herauslösen.

unter Wasserstoff-Entwicklung reagierenden Rückstandes ($MgH_2 + MgBr_2$) erfolgte. Um festzustellen, um welche Kohlenwasserstoffe es sich handelte, wurde das abgegebene Gas durch zwei mit Bromwasser und Brom beschickte Waschflaschen geleitet, in denen es zum weitaus überwiegenden Teil absorbiert wurde. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Entfernen des überschüss. Broms, Ausäthern der wäßr. Lösung, Trocknen und Abdampfen des Äthers und fraktionierte Destillation der zurückbleibenden Flüssigkeit lieferte eine bei $164\text{--}167^\circ$ übergehende Verbindung (Sdp. von 1.2-Dibrom-butan: 166° ; Sdp. von 2.3-Dibrom-butan: 158°). Hiernach bestand die Flüssigkeit zum größten Teil aus 1.2-Dibrom-butan und das bei der Pyrolyse entwickelte Gas dementsprechend aus Buten-(1).

Phenyl-magnesium-bromid: Eine aus 8 g (7.4 l) Magnesium³⁴⁾ und 37.5 g (5.4 l) Brombenzol in üblicher Weise hergestellte äther. Lösung von Phenyl-magnesium-bromid wurde i. Vak. von Äther befreit und der feste Rückstand in einem mit zwei mit Eis-Kochsalz gekühlten Fallen verbundene Schwertkolben im Ölumpenvakuum thermisch zersetzt, wobei die Temperatur sehr langsam auf 300° gesteigert und dann 12 Stdn. auf dieser Höhe gehalten wurde. Während der ganzen Dauer des Erhitzens destillierte langsam Diphenyl ab³⁵⁾. Die Fraktionierung des Destillats lieferte neben 2.4 g Benzol (Sdp. $78\text{--}82^\circ$; Benzol: 80°) 4.55 g Diphenyl (Schmp. 68° ; Diphenyl: 69°), was 13 bzw. 25 % des eingesetzten Brombenzols entspricht. Der dunkelgraubraune Zersetzungsrückstand entwickelte auf Wasserzusatz hin explosionsartig heftig Wasserstoff.

104. Carl Martius und Dagobert Nitz-Litzow: Über den anaeroben Abbau der Citronensäure in tierischem Gewebe*)

[Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 10. März 1952)

Citronensäure wurde unter Ausschluß von Sauerstoff mit Leberbrei bebrütet. Die gebildeten Abbauprodukte neben unveränderter Citronensäure wurden isoliert bzw. papierchromatographisch analysiert. Als Hauptprodukte des anaeroben Citratabbaus wurden α -Oxy-glutarsäure bzw. Umwandlungsprodukte derselben festgestellt. Der Mechanismus dieses anaeroben Citratabbaus und seine physiologische Bedeutung werden diskutiert.

Wie schon A. Hahn¹⁾ beobachtet hatte, wird Citronensäure durch Muskel- oder Leberbrei auch unter streng anaeroben Bedingungen und ohne Zusatz von Wasserstoffacceptoren unter Kohlendioxyd-Abspaltung abgebaut. Als Ursache für diesen Abbau nahm Hahn seinerzeit zelleigene Wasserstoffacceptoren an, eine Ansicht, der sich der eine von uns zunächst anschloß²⁾, als man bei den Untersuchungen über den Abbaumechanismus der Citronensäure wiederum auf diesen beträchtlichen anaeroben Abbau aufmerksam wurde. Eine neue Bearbeitung dieses Problems ergab jedoch das Irrige dieser

³⁴⁾ Es wurde mit einem größeren Magnesiumüberschuß gearbeitet, um das Magnesium möglichst quantitativ in Phenyl-magnesium-bromid zu verwandeln und die Bildung von Diphenyl zu vermeiden.

³⁵⁾ Hieraus geht hervor, daß sich das Diphenyl in der Hauptmenge während des Erhitzens bildete und nicht bereits vorher bei der Bildung der Grignard-Verbindung infolge Nebenreaktion ($Mg + 2C_6H_5Br \rightarrow MgBr_2 + (C_6H_5)_2$) als Beimengung entstand.

*) Herrn Geheimrat H. Wieland in dankbarer Verehrung zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ A. Hahn u. W. Harmann, Ztschr. Biol. 89, 563 [1929].

²⁾ C. Martius, Ztschr. physiol. Chem. 257, 31 [1938].