

Lithium- und Magnesium-Methylen

Von K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER

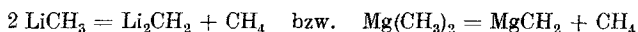
Mit 3 Abbildungen

Professor Walter Hieber zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Lithiummethyl und Magnesiumdimethyl geben beim Erhitzen unter Methanabspaltung die entsprechenden Methylenverbindungen. Diese sind ebenso wie die Ausgangsstoffe durch scharfe Röntgendiagramme charakterisiert.

Es sind bisher zwei Arten des Zerfalls von Metallalkylen in der Hitze bekannt: Spaltung in Metall und Radikale (z. B. bei Blei- und Quecksilberalkylen) und in Metallhydrid plus Olefin. Die zweite Reaktionsart ist für Alkylverbindungen des Natriums²⁾, Lithiums³⁾, Berylliums⁴⁾ und Magnesiums^{5) 6)} nachgewiesen. Es interessierte uns, wie die Pyrolyse der Metallmethyle der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems verlaufen würde. Ein Zerfall in Hydrid und Olefin ist bei Methylverbindungen nicht denkbar, und eine Bildung von Radikalen war hier kaum zu erwarten. Tatsächlich verläuft die Pyrolyse nach einem neuen Schema, nämlich gemäß



unter Bildung der Metallmethylen- und Methan.

Gewisse Andeutungen eines derartigen Reaktionsverlaufs sind bereits in älteren Arbeiten von JOLIBOIS⁷⁾ und CAROTHERS und COFF-

¹⁾ XIX.: K. ZIEGLER u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **589**, 91 (1954).

²⁾ W. H. CAROTHERS u. D. D. COFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **51**, 588 (1929).

³⁾ K. ZIEGLER u. H. G. GELLERT, Liebigs Ann. Chem. **567**, 179 (1950).

⁴⁾ J. GOUBEAU u. B. RODEWALD, Z. anorg. Chem. **258**, 162, 167 (1949).

⁵⁾ M. P. JOLIBOIS, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **155**, 353 (1912).

⁶⁾ E. WIBERG u. R. BAUER, Z. Naturforsch. **5b**, 396 (1950).

⁷⁾ M. P. JOLIBOIS, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **156**, 712 (1913).

MANN⁸⁾ enthalten. In beiden Fällen wurde bei der Pyrolyse von Methylverbindungen der hier in Rede stehenden Art Abspaltung von Methan beobachtet. Der Nachweis von Metallmethylenen gelang nicht.

Auch bei höheren Alkylresten scheint im Falle der Beryllium- und Magnesiumalkyle die Bildung von Alkyldenverbindungen unter Abspaltung von Alkanen als Nebenreaktion möglich zu sein⁴⁾⁶⁾.

Erhitzt man kristallisiertes Lithiummethyl (benutzt wurde ein 95proz. Präparat, der Rest war LiCl), so setzt bei 200° eine Gasentwicklung ein. Bei 240° wird diese lebhaft. Das Gas ist reines Methan.

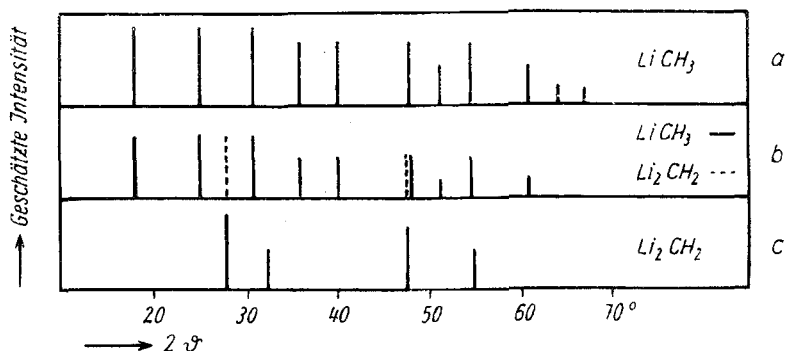


Abb. 1. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Lithiummethyl und Lithiummethylen. CuK α -Strahlung, Ni-Filter. (Ein schwacher Untergrund von LiCl ist weggelassen)

Nach Abspaltung von $\frac{1}{2}$ Mol Gas pro Mol LiCH₃ hört die Reaktion auf. Das ursprünglich weiße Lithiummethyl hat sich dann über sandfarben nach hellbraun verfärbt. Das hellbraune Pulver ist noch luftempfindlicher als Lithiummethyl und verbrennt an der Luft augenblicklich unter lebhaftem Funkensprühen. Ein Schmelzen tritt während der Pyrolyse nicht auf.

Das (hier erstmals beschriebene) DEBYE-SCHERRER-Diagramm des Lithiummethylen (Abb. 1a) ist durch eine größere Zahl wohl ausgeprägter Interferenzen charakterisiert. Während der Pyrolyse verschwinden diese Interferenzen allmählich und einige wenige nicht weniger deutliche neue Linien kommen heraus. (Abb. 1c). Vorübergehend wird ein Zustand durchlaufen (Abb. 1b), bei dem die stärksten Linien des Ausgangs- und Endstoffs nebeneinander auftreten. Die Linien des Lithiummethylen sind verschwunden, sowie genau $\frac{1}{2}$ Mol Methan abgespalten ist und die weitere Methanentwicklung auch bei Steigerung der Temperatur auf

⁸⁾ W. H. CAROTHERS u. D. D. COFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1255 (1930).

260° ausbleibt. Der Rückstand besitzt die — unter Berücksichtigung eines kleinen LiCl-Gehalts — richtige Zusammensetzung des Lithiummethylen. Er gibt bei der Hydrolyse erwartungsgemäß überwiegend Methan neben etwas Acetylen und Wasserstoff. Diese Produkte sind dem Umstand zuzuschreiben, daß Li_2CH_2 offenbar bei 260° nicht beliebig beständig ist und sich langsam unter Bildung von Lithiumacetylid, Lithiumhydrid und vermutlich auch Lithiummetall zersetzt.

Zum DEBYE-SCHERRER-Diagramm tragen diese Stoffe zunächst noch nicht bei. Nach stärkerem Erhitzen (bis 420°) zeigte der Pyrolysenrückstand nur noch die Linien des Li_2C_2 und LiH (neben den schwachen Interferenzen des LiCl). Hierauf werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen, die dem genaueren Studium der weiteren Veränderungen der Metallmethylen in der Hitze gewidmet ist.

Die hier mitgeteilten Tatsachen dürften zum Nachweis der Existenz des Lithiummethylen und zu seiner Charakterisierung genügen. Bei der Einfachheit des DEBYE-SCHERRER-Diagramms ist auch eine Ausdeutung der Kristallstruktur leicht möglich. Auch darauf kommen wir später zurück.

Die Erscheinungen bei der Pyrolyse des Magnesiumdimethyls sind nicht weniger charakteristisch. Hier konnte von einem sehr reinen, insbesondere halogenfreien Präparat (vgl. exp. Teil) ausgegangen werden. Die Abspaltung reinen Methans setzt bei 220° ein und wird bei 240° lebhaft. Bei 260° hört sie nach Abspaltung von 1 Mol Methan pro Mol $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ schließlich ganz auf. Das direkt aus dem festen Magnesiummethyl ohne vorheriges Schmelzen gebildete Magnesiummethylen ist rostbraun gefärbt und wiederum noch luftempfindlicher als der Ausgangsstoff. An die Luft gebracht verbrennt das MgCH_2 sofort unter grell-leuchtendem Funkensprühen. Vorsichtig in geeigneter Weise der Hydrolyse (oder Alkoholyse) unterworfen, liefert das Magnesiummethylen reines Methan in richtiger Menge. Der Magnesiumgehalt entspricht der Theorie.

Auch diese neue metallorganische Verbindung ist durch ein sehr scharfes DEBYE-SCHERRER-Diagramm charakterisiert. Abb. 2 zeigt wieder die Diagramme von Ausgangs- und Endstoff sowie ein Diagramm bei noch unvollständiger Pyrolyse. Wieder zeigt die Methylverbindung außerordentlich viele und starke Interferenzen, die Methylenverbindung nur einige wenige, aber sehr charakteristische Linien. Auch hier dürfte die Strukturbestimmung keine Schwierigkeiten machen.

Magnesiummethylen läßt sich sehr schön auch durch Erhitzen einer Suspension von $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ in einem indifferenten hochsiedenden Medium herstellen. Man bekommt dann eine leicht zu handhabende Suspension

von MgCH_2 in dem betreffenden Medium, die man durch Naßvermahlen⁹⁾ noch weiter homogenisieren kann. In dieser Form lassen sich die Reaktionen des MgCH_2 leicht studieren. Sie scheinen allerdings für den präparativ organischen Chemiker wenig Interessantes zu bieten. Lösungsmittel haben wir weder für Li_2CH_2 noch für MgCH_2 finden können.

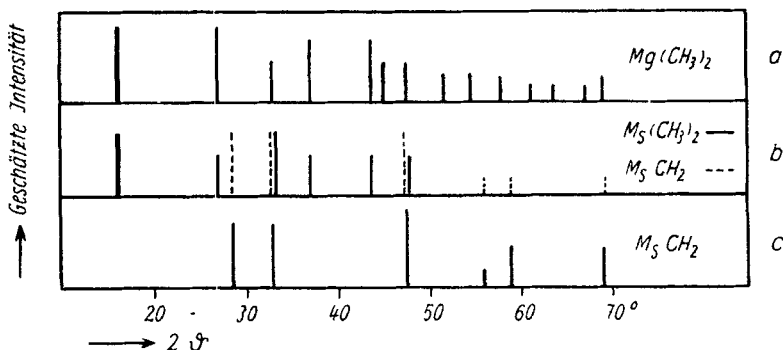


Abb. 2. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Magnesiumdimethyl und Magnesiummethylen. $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter

Auch in Äther lösen sich die Methylenverbindungen nicht. Die Magnesiumverbindung könnte im Sinne von $-\text{Mg}-\text{CH}_2-\text{Mg}-\text{CH}_2-\text{Mg}-\text{CH}_2-$ hochmolekular sein. Bei der Lithiumverbindung ist das nicht möglich. Ihre Eigenschaften deuten auf ein Ionengitter mit CH_2^{2-} -Ionen hin, das natürlich auch mit den Löslichkeitseigenschaften des MgCH_2 in Einklang stehen würde.

Der weitere thermische Abbau des Magnesiummethylen wird von uns noch untersucht, ebenso wie die Pyrolyse des Aluminiumtrimethyls. Beim Aluminium kann man unter geeigneten Bedingungen als Endprodukt Aluminiumcarbid Al_4C_3 nachweisen. Beim Magnesium konnten wir das Carbid Mg_2C als Endprodukt der Pyrolyse bisher nicht finden. Wenn überhaupt, so bildet es sich höchstens intermediär in bescheidenen Mengen neben anderen Produkten. Wir kommen hierauf in einer späteren Arbeit zurück.

Beschreibung der Versuche

Lithiummethyl wurde in bekannter Weise in Äther (luftfrei und trocken) unter Stickstoff als Schutzgas aus Lithiumschnitzeln und Chlormethyl bei lebhaftem Rühren hergestellt. Meist reagierte das Lithium bis auf einen kleinen Rest durch. Gelegentlich überzog sich das Metall mit einer Kruste von LiCl und die Reaktion hörte dann auf. Die Äthermenge war so gewählt, daß bei vollem Umsatz eine etwa 2-molare Lösung an Li-

⁹⁾ K. ZIEGLER u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **589**, 91, 110 (1954).

thiummethyl entstehen mußte. Am Schluß der Reaktion kochten wir die ätherische LiCH_3 -Lösung noch 1–2 Stunden unter Rückfluß, um gelöstes Chlormethyl restlos zu vertreiben. Bei ruhigem Stehen über Nacht setzte sich in der Regel das gebildete Lithiumchlorid ab, und die klare Lösung konnte dann abgezogen werden. Notfalls wurde zentrifugiert¹⁰⁾. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt Lithiummethyl als weißer, kristalliner Rückstand, der bei 100° (Ölbad) im Hochvakuum während 4 Stunden vom anhaftenden Äther befreit wird. Das so gewonnene Produkt enthält im Durchschnitt 90% LiCH_3 und 10% LiCl .

Beim nochmaligen Auflösen in trockenem, luftfreiem Äther bleibt etwas Lithiumchlorid zurück. Nach Zentrifugieren und Wiederholen der eben beschriebenen Operation (Trocknen bei 120°) steigt der Gehalt an LiCH_3 auf 95% an, der an LiCl sinkt auf 5%. Nochmalige Wiederholung verbessert nichts mehr. LiCl ist in Äther bei Gegenwart von LiCH_3 merklich löslich.

Pyrolyse: 12 g LiCH_3 (95,3% LiCH_3 , 4,45% LiCl) entsprechend 11,44 g = 0,52 Mol reinen Lithiummethylen wurden unter reinem Argon als Schutzgas in einem Kolben mit seitlichem Ansatz unter Rühren in einem Metallbad auf 230° erhitzt. Die Methanabspaltung verlief dann mit einer Geschwindigkeit von etwa 1–2 Blasen pro Sekunde. Als nach 3 Stunden etwa die Hälfte der zu erwartenden Gasmenge entwichen war, wurde zur Entnahme einiger mg für die DEBYE-SCHERRER Aufnahme 1b unterbrochen. Nach weiteren 5 Stunden bei 240° entwich kein Gas mehr. Erhalten insgesamt 5,7 N-l Methan = 97,7% d. Th.

Der Rückstand der Pyrolyse enthielt 6,7% LiCl und 46% „organisch gebundenes Lithium“ (titriert als LiOH nach Hydrolyse). Bezogen auf 100 – 6,7 = 93,3% des Materials sind das 49,3% Li statt theoretisch 49,7. In der kürzlich¹¹⁾ beschriebenen einfachen Vorrichtung mit Äthylhexanol zersetzt lieferten 144,6 mg des Rückstandes entsprechend 5,18 mMol Li_2CH_2 105 cm³ (red.) Gas. (90% d. Th., das Verfahren liefert aber erfahrungsgemäß etwas zu niedrige Werte.) Das Gas bestand aus 82% Methan, 11,7% Wasserstoff, 5,6% Äthylen.

Magnesiumdimethyl. Wir konnten die Herstellung des Magnesiumdimethylen durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Magnesiumchlormethyl mit Dioxan¹²⁾ wesentlich verbessern. Im Gegensatz zu unseren Vorgängern¹³⁾ verwandten wir nur 0,525 Mole Dioxan pro g Atom Chlor in der GRIGNARD-Lösung, d. h. 1,05 Mole Dioxan pro wirklich vorhandenes oder mögliches MgCl_2 , und tropften während zweier Stunden außerdem das Dioxan zur siedenden und lebhaft gerührten Ätherlösung zu. Die Lösung soll höchstens etwa 0,7–1 molar an „ CH_3MgCl “ sein bzw. ebenso stark normal an titrierbarem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach der Hydrolyse. Das Dioxan verdünnt man mit dem gleichen Volumen Äther und tropft besonders anfangs sehr vorsichtig zu derart, daß sich ein gleichmäßiger Niederschlag des MgCl_2 -Dioxanats abscheidet und keine Klumpen bilden. Man rührt schließlich noch 4 Stunden nach.

Besondere Versuche zeigten, daß man das Chlor aus der Lösung mit Dioxan sehr scharf heraus „titrieren“ kann, daß dagegen der Gehalt der Lösung an organisch gebundenem Magnesium (acidimetrisch titrierbar nach der Hydrolyse) während der ganzen

¹⁰⁾ K. ZIEGLER u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **589**, 111 (1954).

¹¹⁾ K. ZIEGLER u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **589**, 113 (1954).

¹²⁾ Vgl. W. SCHLENK jun., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 734 (1931).

¹³⁾ A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2238 (1935); C. R. NOLLER u. W. R. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1354 (1937); J. DÉCOMBE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **213**, 79 (1941).

Reaktion konstant bleibt. Gibt man mehr als die oben angegebene optimale Dioxan-Menge zu, so nimmt auch der Magnesiumgehalt ab, da das Dioxan offenbar auch die Löslichkeit des $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ verringert.

Nach dem Zentrifugieren trennt man die klare ätherische Lösung vom Niederschlag ab, gibt pro 1 300 cm³ trockenes und luftfreies Hexan zu und dampft dann ohne Rücksicht auf schon ausgefallenes Magnesiumdimethyl unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre ein. Man erhält schließlich ein lockeres fein kristallines Pulver von Magnesiumdimethyl. Ohne Hexan backt das Produkt zusammen, was zu großen Schwierigkeiten führen kann.

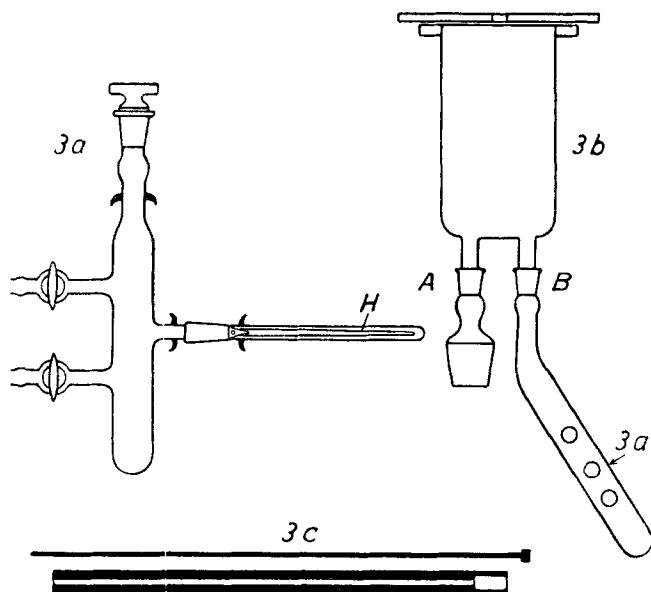


Abb. 3. Vorrichtung zum Füllen von Mark-Röhrchen mit selbst-entzündlichen Stoffen

Das Magnesiumdimethyl wird schließlich im Hochvakuum bei 150° Badtemperatur während 5 Stunden getrocknet. In der mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert sich dabei etwas Äther, aber kein Dioxan. Die Ausbeute an $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ beträgt in aller Regel 90–95% der auf die Grundgleichung



bezogenen Menge. Das Produkt ist chlorfrei und analysenrein.

Das gleiche Verfahren hat sich auch für $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bewährt.

Die Pyrolyse wurde wie beim LiCH_3 ausgeführt. 24,3 g (0,447 Mol) $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ lieferten bei 240° und schließlich 250° innerhalb von 4 Stunden 10,1 (red.) l Methan = 0,45 Mole. — Der Pyrolysenrückstand hat 63,2% Mg gegenüber ber. 63,5%. Bei der Hydrolyse (über Alkoholyse mit 2-Äthylhexanol) entstanden 92% Methan und 1,8% Wasserstoff. Acetylen war nicht nachzuweisen.

Abfüllen der selbstentzündlichen Stoffe im Mark-Röhrchen. Das eigentliche Abfüllgerät mit dem Markröhrchen H und den Hähnen D und C entspricht im

wesentlichen den Angaben von ZINTL u. Mitarbeitern¹⁴⁾. 3b ist die kürzlich schon beschriebene¹⁵⁾ „Stickstoffschleuse“, an die bei A das Vorratsgefäß mit der Substanz, bei B die Vorrichtung 3a angesetzt werden kann. Das Überführen des festen Produkts aus dem Vorrat nach 3a geschieht durch Einstoßen des Metallröhrchens 3c in das Pulver und schließlich Ausstoßen mittels des zum Röhrchen passenden, bei 3c mit abgebildeten Stößels. Die weitere Handhabung der Füllvorrichtung 3a des Mark-Röhrchens ergibt sich von selbst.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. E. ZINTL u. A. HARDER, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 265 (1931).

¹⁵⁾ K. ZIEGLER u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **589**, 119 (1954).

Mülheim-Ruhr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1955.