Über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen.¹

Von

BORIS N. MENSCHUTKIN.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Verbindungen mit Benzaldehyd.

Um die Eigenschaften der Molekularverbindungen mit den Aldehyden zu untersuchen, habe ich den Benzaldehyd, welcher bekanntlich leicht mit den Salzen Verbindungen gibt, gewählt. Dieser bildet, bei der Einwirkung auf die Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums, die weiter beschriebenen Verbindungen $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$.

I. $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ bildet kleine Platten, die sich aus den heißen Lösungen beim Abkühlen ausscheiden. An der Luft zerfließt diese Verbindung, aber nicht so schnell, wie andere derartige Verbindungen; der Schmelzpunkt liegt bei 159° . Ihre Löslichkeit im Benzaldehyd, von 0° bis zum Schmelzpunkt bestimmt (41 Punkte), ist durch Tabelle 1 und Fig. 1 gegeben; die Eigenschaften des Benzaldehyds, wie schon in anderen ähnlichen Fällen hervorgehoben ist, machen die Bestimmungen vielleicht nicht ganz genau.

Tabelle 1.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ im Benzaldehyd.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in		
Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	0.7	0.15	140	17.8	4.35
30	1.3	0.28	145	37.5	11.1
60	1.9	0.41	146	65.0	28.12
80	2.5	0.53	148	84.5	53.42
100	3.4	0.73	153	93.2	74.0
120	6.0	1.32	159	100	100
130	9.5	2.16			

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft den 11. Mai 1906 vorgetragen.

II. Der eben beschriebenen Verbindung analoge Eigenschaften hat die Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ mit dem Schmelzpunkte 139° . Die Löslichkeit im Benzaldehyd ist durch Tabelle 2 (40 beobachtete Punkte) und Fig. 1 veranschaulicht.

Fig. 1. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ im Benzaldehyd. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ bzw. $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ eingetragen.

Wie man sieht, gibt Benzaldehyd mit Brom- und Jodmagnesium verschiedene Verbindungen mit 3 bzw. 6 Molekeln Aldehyd; dabei, wie aus der Löslichkeitskurve zu ersehen ist, existiert die Verbindung

Tabelle 2.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ im Benzaldehyd.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	3.2	0.4	120	40.0	7.2
20	3.8	0.45	125	53.0	11.4
40	5.3	0.64	130	74.5	25.3
60	7.7	0.95	133	86.0	41.6
80	11.0	1.4	136	94.2	65.2
100	18.5	2.54	139	100	100
110	26.5	4.05			

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ überhaupt nicht. Solcher Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit einem und demselben organischen Körper werden wir noch öfters begegnen.

Die Löslichkeitskurven (Fig. 1) sind in beiden untersuchten Systemen analog, und zwar verläuft der Teil, welcher kleinen Konzentrationen entspricht, fast parallel der Temperaturachse, dagegen bei größeren Konzentrationen fast parallel der Zusammensetzungsachse. Soviel mir bekannt ist, sind bis jetzt noch keine Löslichkeitskurven der Salze in Aldehyden gegeben.

Mit den aliphatischen Aldehyden gibt Magnesiumbromid auch Verbindungen, so habe ich solche mit Acetaldehyd $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COH}$ erhalten; sie schmilzt nicht ohne Zersetzung.

2. Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aceton.

Die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aceton, in derselben Weise wie die im vorigen Abschnitte beschriebenen Benzaldehydverbindungen gewonnen, sind gut krystallisierende, aber äußerst hygroskopische Körper; besonders ist bei der Magnesiumjodidverbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ die Krystallisationsfähigkeit ausgesprochen. Hier haben die Verbindungen auch eine verschiedene Zusammensetzung: $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Schmelzpunkt 92°) und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Schmelzpunkt 106.5°). Die Löslichkeiten dieser Verbindungen sind in den folgenden Tabellen 3 und 4 (auf Grund 54, bzw. 30 beobachteten Punkten zusammengestellt) enthalten (siehe Seite 30).

Beide Löslichkeitskurven (Fig. 2) sind den im vorigen Abschnitte ermittelten analog; diejenige des $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ zeigt, daß keine Verbindungen mit größerer Zahl Moleküle Acetons existieren. Da-

gegen konnte ich das Vorhandensein einer Verbindung mit weniger als 6 Molekülen Aceton für das Magnesiumjodid nachweisen; unter-

Fig. 2. Löslichkeitskurven der Verbindungen $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ und $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ im Aceton. Die Zusammensetzung (Abszissen) ist in Gewichtsprozenten $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ bzw. $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ ausgedrückt.

sucht man Systeme mit weniger als 6 Molekülen Aceton, so bekommt man eine zweite Löslichkeitskurve, welche die erste im Schmelzpunkte der Verbindung $MgJ_2 \cdot 6CH_3COCH_3$ schneidet. Die Zusammensetzung der krystallinischen Phase dieser zweiten Kurve konnte ich bis jetzt nicht feststellen.

Eine Beobachtung muß ich hier noch erwähnen. Wie gesagt, sind die Acetonate äußerst hygroskopisch, was Unrichtigkeiten in den Löslichkeitsbestimmungen möglicherweise verursachen kann; kommt in ein Gefäß, wo $MgBr_2 \cdot 3CH_3COCH_3$ unter seiner Lösung

Tabelle 3.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in Aceton.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	0.2	0.03	75	50.0	13.85
30	0.8	0.11	76	71.6	28.9
60	1.45	0.25	80	83.3	44.5
70	2.0	0.32	84	89.8	58.7
72	3.7	0.62	88	95.2	76.8
73	5.5	0.9	92	100	100
74	14.0	2.6			

Tabelle 4.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in Aceton.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COCH}_3$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	4.9	0.48	85	40.0	5.8
30	6.7	0.66	90	59.2	11.8
50	8.3	0.85	95	80.0	27.0
60	10.2	1.04	100	92.5	53.2
70	15.2	1.63	105	98.5	85.7
80	28.6	3.6	106.5	100	100

aufbewahrt wird, etwas Feuchtigkeit hinein, so bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die untere klein, die obere gewöhnlich groß ist. In einem Falle gaben die Analysen den Gehalt in der oberen Schicht von 3.88% $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COCH}_3$, in der unteren — 60.26%. Wie ich in weiteren Abhandlungen zeigen werde, steht diese Beobachtung nicht vereinzelt da und werden wir noch in einigen Fällen diesem Einflusse des Wassers begegnen.

3. Verbindung des Magnesiumbromids mit Chloralhydrat.

Bei der Einwirkung geschmolzenen Chloralhydrats auf das Diätherat bildet sich eine Verbindung, die wahrscheinlich der Formel $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ entspricht. Wie aus den Arbeiten von W. RAMSAY und S. YOUNG, DE FORCRAND, C. WOLF und anderen bekannt ist, dissoziiert Chloralhydrat schon beim Schmelzen, indem sich Chloral und Wasser bilden, und liegt dessen Schmelzpunkt um so niedriger, je größerer Teil dissoziiert ist. Nun werden alle Molekularverbindungen Magnesiumbromids mit organischen Körpern durch Wasser zersetzt, indem sich das Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet; dasselbe tritt auch hier ein, und ein Teil des Magnesiumbromids

geht in dieses Hydrat über. Da aber der Gehalt an Brom in der Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 23.5%, im Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dagegen 54.68% beträgt, so kann man nach den Analysensalzen der festen Phase über den Gang der Dissoziation des Chloralhydrats urteilen.

Bei der niedrigsten Temperatur (54°, Schmelzpunkt des angewendeten Chloralhydrats) bereitetes Produkt hat 24.7% Br; das bei 62° bereitete — 36.7%; bei 68° — 40.27% Br; schliesslich bei 75—76°, falls die Menge des Chloralhydrats im Verhältnisse zum Magnesiumbromid nicht zu klein ist, erscheint eine zweite flüssige Schicht, die beim Abkühlen Nadelchen ausscheidet, die 54.4% Br enthalten und fast reines Hydrat darstellen. Durch diese Versuche werden also die Angaben anderer Forscher über den Gang der Dissoziation des Chloralhydrats vollkommen bestätigt; überhaupt scheint die Möglichkeit vorhanden, sich der Ätherate des Magnesiumbromids zum Studium der Dissoziationerscheinungen in einigen Fällen bedienen zu können. Hierüber hoffe ich später näheres zu veröffentlichen.

4. Über die Löslichkeit des Magnesiumbromids und -jodids in einigen Acetalen.

Bis vor kurzem waren keine Verbindungen mit Acetalen bekannt; erst im Jahre 1905 beschrieb E. BLAISE¹ zwei solche: $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Analoge Verbindungen habe ich für Calciumchlorid und Magnesiumsalze dargestellt. Da die Calciumchloridverbindungen nicht schmelzen und in den sie bildenden Acetalen äusserst wenig löslich sind, werde ich hier nach Erwähnung, daß sie die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ (mit Methylal) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (mit Äthylal) haben, zu den analogen Magnesiumverbindungen übergehen.

I. Methylal wirkt nicht sehr heftig auf das Diätherat $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ein, und wegen der naheliegenden Siedepunkte des Äthyläthers (35°) und Methylals (44°) läßt sich der erste nur schwierig entfernen; erst nach öfters wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylal konnte ich die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ in ziemlich reinem Zustande erhalten. Sie schmilzt (nicht scharf) bei etwa 112° und hat folgende Löslichkeit im Methylal (die Tabelle 5 ist nach 29 Beobachtungspunkten zusammengestellt):

¹ *Compt. rend.* 139, 1211; 140, 661.

Tabelle 5.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ im Methylal.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
20	0.3	0.06	106	1.1	0.23
40	0.45	0.09	106	86.2	58.4
60	0.6	0.12	108	90.8	69.1
80	0.75	0.15	110	95.4	82.0
100	0.9	0.19	112	100	100

Fig. 3. Löslichkeiten der Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ im Methylal und der Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ im Acetal. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten der bezüglichen Verbindungen gegeben.

Zuerst steigt die Löslichkeit (Fig. 3) mit der Temperatur sehr wenig, bis bei 106° die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ unter ihrer Lösung zu schmelzen anfängt und sich also zwei flüssige Schichten bilden. Dieses wird in allen Fällen, wo das System zwischen 1.1 und 86.2% $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ enthält, beobachtet; beim größeren Gehalt an der krystallinischen Phase bildet sich wieder nur eine flüssige Schicht und steigt die Löslichkeitskurve allmählich bis zum Schmelzpunkte. Die beiden flüssigen Schichten wurden nicht näher untersucht.

II. Acetal gibt mit Magnesiumjodid eine ähnliche Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Schmelzpunkt 86°); Tabelle 6 enthält einige Löslichkeitsbestimmungen dieser Verbindung in Acetal. Fig. 3 enthält alle beobachteten Punkte (36).

Tabelle 6.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in Acetal.					
Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
20	0.15	0.03	79	93.7	77.3
60	0.45	0.09	81	95.5	82.8
77	0.6	0.12	83	97.3	89.0
77	92.0	72.5	86	100	100

Die Löslichkeitskurve ist vollständig der vorstehenden analog; der erste Knick liegt bei 77°; das Gebiet der zwei flüssigen Phasen ist hier ziemlich groß, vom Gehalte von 0.6 bis zum Gehalte von 92.0% $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Die hier beobachteten Löslichkeitsverhältnisse sind die nämlichen, wie bei den Diäthern:¹ da die Acetale als Äther der Aldehyde aufzufassen sind, scheint der Schlufs berechtigt zu sein, daß die Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Äthern in diesen sich unter Bildung zweier flüssiger Schichten lösen. Bei einigen Systemen, wie beim $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, läßt sich eine kritische Temperatur beobachten; bei anderen (wie bei den Verbindungen mit Acetalen) ist das nicht der Fall.

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 34.

St. Petersburg-Sosnowka, Polytechn. Institut. Laborat. der organischen Chemie, 3. Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1907.