

331. Emerich Szarvasy: Ueber methylkohlen-saures und methylschwefligsaures Magnesium¹⁾.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Gelegentlich der Untersuchung des Magnesiummethylates²⁾ versuchte ich unter Anderem auch durch die methylalkoholische Lösung dieser Verbindung Kohlensäure hindurchzuleiten. Die Lösung blieb vollkommen klar und erhitzte sich stark, welcher Umstand als Zeichen einer Reaction angesehen werden konnte. Doch wirkt die Kohlensäure nicht nur auf gelöstes Methylat ein; suspendirt man nämlich diesen Körper in Methylalkohol, so geht er, wofern eine nicht zu grosse Menge gebraucht wurde, beim Einleiten des Gases in Lösung. Nachdem der Methylalkohol in vacuo abdestillirt war, hinterblieb ein weisses amorphes Pulver, das im luftleeren Raume bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt wurde. Aus den analytischen Daten folgt die empirische Formel: $MgC_4H_6O_6$.

Analyse: Ber. Procente: MgO 23.13, C 27.57, H 3.45, O (Diff.) 45.85.

Gef. » » 23.96, » 27.11, » 3.31, » » 45.62.

Ueber die Constitution dieser Verbindung geben einige Reactionen Aufschluss. Säuren zersetzen sie unter starkem Aufbrausen in Kohlensäure, das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol; hieraus folgt, dass die Verbindung Kohlensäurereste und Methoxyl-Gruppen enthält. Die Kohlensäure wurde nun quantitativ bestimmt: Gef. Procente: CO_2 49.88. Hieraus ergibt sich folgende Constitutionsformel: $Mg(CO_2)_2(OCH_3)_2$.

Giebt man zur methylalkoholischen Lösung dieser Verbindung ein paar Tropfen Wasser, so scheidet sich ein weisser gallertartiger Niederschlag ab, welcher im Ueberschuss von Wasser löslich ist; die klare Wasserlösung, zum Sieden erhitzt, scheidet einen pulverigen weissen Niederschlag ab, welcher als Magnesiumcarbonat erkannt wurde. In der Lösung war Methylalkohol nachweisbar.

Aus diesen Reactionen ist die Constitution der Verbindung leicht ersichtlich, denn eine wasserlösliche Magnesiumverbindung, welche beim Erhitzen Magnesiumcarbonat ausscheidet, kann nur Magnesiumhydrocarbonat sein. Bei dem Magnesiummethylat haben wir gesehen,

¹⁾ Vorgelegt der Kgl. ungar. Akademie d. Wissenschaften in der Sitzung vom 21. Juni 1897.

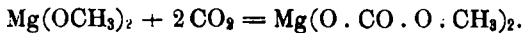
²⁾ Diese Berichte 30, 806. Durch eine Privatmittheilung des Hrn. Dr. H. Wolff habe ich erfahren, dass das Magnesiummethylat auch beim Eintragen einer, ihm patentirten, Mg-Zn-Hg-Legirung in Methylalkohol entsteht.

dass die Methoxyl-Gruppen bei Einwirkung von Wasser gegen Hydroxyl-Gruppen ausgetauscht werden; die Structurformel der Verbindung kann daher folgendermaassen versinnlicht werden:



das ist die Formel eines Magnesiumhydrocarbonats, in welches an Stelle von Hydroxylen Methoxygruppen eingetreten sind. Die Verbindung kann aber auch als normales Salz der Methylkohlenensäure aufgefasst werden, und daraus folgt die Benennung: methylkohlen-saures Magnesium.

Die Reaction zwischen Magnesiummethylat und Kohlen-säure verläuft nach folgender Gleichung:



Analog ist die Bildung von Magnesiumhydrocarbonat beim Durchleiten von Kohlen-säure durch Wasser, in welchem Magnesiumhydroxyd suspendirt ist. Letztere Verbindung ist aber nur in wässriger Lösung bekannt; das Salz selbst kann nicht dargestellt werden, da es sich beim Eindampfen unter Kohlen-säureverlust zersetzt. Dass das analog zusammengesetzte methylkohlen-saure Magnesium darstellbar ist, schreibe ich dem Umstande zu, dass in einer methylalkoholischen Lösung die Ionisation eine geringere ist, als in Wasserlösung. Diese Voraussetzung wird auch dadurch bestätigt, dass diese Verbindung in methylalkoholischer Lösung auch durch anhaltendes Kochen nicht zersetzt wird, während sich aus der wässrigen Lösung des Magnesiumhydrocarbonats schon bei ca. 50° $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet.

Der Kohlen-säure ähnlich verhält sich auch Schwefeldioxyd dem Magnesiummethylat gegenüber. Leitet man durch die methylalkoholische Lösung dieser Verbindung Schwefeldioxyd, so erhitzt sich die Lösung bis zum Sieden, und die Reaction muss durch Kühlen gemässigt werden. Um eine vollkommene Umwandlung zu erzielen, muss das Gas bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet werden. Nachdem die Lösung von den Verunreinigungen durch Filtration befreit ist, wird der Methylalkohol, womöglich bei niedriger Temperatur im luftverdünnten Raume, abdestillirt und das resultirende weisse Pulver in vacuo über Paraffin von anhaftendem Methylalkohol befreit.

In Berührung mit Säuren lässt dieser Körper unter starkem Aufbrausen Schwefeldioxyd frei werden, wobei gleichzeitig das entsprechende Magnesiumsalz entsteht und in der Lösung Methylalkohol nachweisbar wird. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, und die Lösung zeigt sämtliche Reactionen eines in Wasser löslichen Sulfits. Dieses Verhalten wurde zur quantitativen Bestimmung des Schwefligsäurerestes benutzt, indem die Schweflig-säure jodometrisch bestimmt wurde.

Die Elementaranalyse wurde in einem mit Bleichromat beschickten Rohre ausgeführt.

Aus der Analyse ergibt sich die empirische Formel: $\text{MgS}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6$.
Analyse: Ber. Procente: Mg 18.81, SO_2 59.72, C 11.21, H 2.80, O (Diff.) 7.46.
Gef. » 19.08, » 59.01 » 10.89, » 2.63, » » 8.39.

Ueber die Constitution dieser Verbindung geben ihre weiter oben beschriebenen Reactionen Aufschluss; ihr Verhalten Säuren und Wasser gegenüber zeigt, dass wir es mit einem Sulfit zu thun haben und zwar mit einem Bisulfit, wie dies aus den Analysen folgt. Das Auftreten von Methylalkohol bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser oder Säuren beweist das Vorhandensein von Oxymethyl in der Molekel.

Die wahrscheinlichste Strukturformel ist somit:



Diese Verbindung ist der vorher beschriebenen analog zusammengesetzt; statt Kohlensäure ist Schwefligsäure in die Molekel getreten, daher man sie methylschwefligsaures Magnesium nennen kann.

Diese Verbindung ist in Methylalkohol sehr leicht löslich; 100 g heisser Alkohol lösen 60 g; beim Abkühlen wird die Lösung syrupartig und erstarrt zu einer durchsichtigen Gallerte; auch in Benzol und Chloroform ist die Verbindung löslich; Aceton scheidet sie aus diesen Lösungen in Flocken aus.

Die Reactionen werden durch folgende Gleichungen versinnlicht:

Die Bildung: $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 2 \text{SO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$,

Einw. v. Säuren: $\text{Mg}(\text{SO}_2)_2(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 2 \text{SO}_2$
+ $2 \text{CH}_3 \text{OH}$,

Einw. v. Wasser: $\text{Mg}(\text{SO}_2)_2(\text{OCH}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{MgH}_2(\text{SO}_3)_2 + 2 \text{CH}_3 \text{OH}$.

Diese Verbindung kann man auch darstellen, indem man Schwefeldioxyd in eine methylalkoholische Lösung von methylkohlen-saurem Magnesium leitet, wobei die Kohlensäure durch die schweflige Säure verdrängt wird:



Auch diese Reaction spricht für die analoge Constitution der beiden Verbindungen.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt.