

sich entwickelnden Bakterien in ihrer Wirkung auf verschiedene Substanzen, zunächst auf Glycerin, zu studiren.

2200 g Glycerin wurden mit verdünnten wässerigen Lösungen von 22 g Kaliumphosphat und 44 g Ammoniumtartrat versetzt, das Ganze mit Brunnenwasser auf 40 L gebracht und dazu Calciumcarbonat, sowie einige Kubikcentimeter fermentirender Ammoniumtartratlösung (diese Berichte XIV, 211) gegeben. Das Ganze blieb an einem mässig warmen Ort bei 20—25° C zwei Monate stehen. Es erfolgte eine langsame, regelmässige Entwicklung von Gas, welches sich bei der Untersuchung als eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff erwies. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Flüssigkeit destillirt und das Destillat wiederholt, zuletzt über Pottasche rektificirt. Ich erhielt 270 g Rohalkohole, welche durch fraktionirte Destillation in normalen Butylalkohol (116.5—117°) und Aethylalkohol getrennt werden konnten. Die Menge des ersteren betrug 196 g, also 9 pCt. des angewandten Glycerins. Wir haben somit in der Gährung des Glycerins mit den Bakterien des Ammoniumtartrates eine einfache und vortheilhafte Methode, normalen Butylalkohol darzustellen.

Der Destillationsrückstand der vergohrenen Flüssigkeit enthält flüchtige Säuren und indifferente Substanzen, über welche ich später berichten werde.

Asti, Piemont, Oenologische Versuchsstation.

277. G. Meyer: Ueber einige anomale Reaktionen.

(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man die Salze einiger Säuren, der Salpetrigsäure, Schwefligsäure, Cyanwasserstoffsäure mit einem Alkyljodür behandelt, so erhält man bekanntlich ausser den normalen Aethern der Säure Isomere dieser Aether, also ausser Salpetersäure-, Schwefelsäure-, Cyanäthern, Nitro- und Sulfokörper und Nitrile. Man hat zur Erklärung dieser Thatsache zum Theil angenommen, dass mit der Reaktion eine Umlagerung im Molekül stattfinde, zum Theil, dass schon die Salze obiger Säuren in verschiedenen Modificationen existiren. Zerlegt man sich jedoch den Mechanismus der Reaktionen z. B. von Jodäthyl auf Silbernitrat, so findet man, dass die Verwandtschaft des Jods zum Silber doch wohl das Agens der Reaktion ist. Es bildet sich Jodsilber und zwei Reste NO . O und C₂H₅. Diese repräsentiren nach der Valenztheorie vier freie Valenzen, und es kann sich das Aethyl ebensowohl mit einer der freien Valenzen des Stickstoffs als mit der des Sauerstoffs verbinden, worüber andere Gesetze, wie das der geringsten

Arbeitsleistung, Ausschlag geben mögen. Entsprechendes gilt von der Schwefligsäure und der Cyanwasserstoffsäure, wenn man annimmt, dass in den Cyanüren die Atombindung $C \equiv N - R$ ist. In der That ist das Streben, Gründe für diese Annahme zu suchen, ein Hauptmotiv für diese begonnene Untersuchung gewesen. Ich sehe also den Grund für das Eintreten der bisher für anomal gehaltenen Reaktionen in der Nichtsättigung der Atomvalenzen in den betreffenden Säuren, und suche die Reaktionen so zu verallgemeinern, dass alle Salze ungesättigter Säuren mit beispielsweise Jodmethyl behandelt ausser eventuell den Methyläthern der Säuren Methylosäuren geben. Um diese Reaktion, Sättigung freier Valenzen durch Valenzen in statu nascendi, ganz allgemein aufzufassen, wird es nicht einmal nöthig sein, dass die nascirenden Valenzen sich an einem Atom desselben Moleküls mit den zu sättigenden befinden. So lässt sich die sehr leichte Methylierung von Aminen, z. B. des Glycins in alkalischer Lösung unter dieses Gesetz subsumiren. Durch $NaOH$ und JCH_3 entstehen unter Bildung von Jodnatrium die einwerthigen Gruppen $.OH$ und $.CH_3$, welche bei Gegenwart des Amins sich an den Stickstoff anlagern. Es spaltet sich dann Wasser ab, so dass die Methylierung sich bis zum Betaïn wiederholen kann. Wenn der Natur der angewandten Substanz entsprechend ausser der auseinander gesetzten Anschauung über den Mechanismus der Reaktion auch eine andere möglich bleibt, dass sich z. B. Jod und Methyl zunächst direkt an die ungesättigten Atome anlagern und dann durch Ersatz des Jods durch Hydroxyl der neue Körper entsteht, eine Frage die durch spätere Versuche entschieden werden kann, so ist mir durch einige zu beschreibende Versuche die Verallgemeinerung der Reaktion »Salze ungesättigter Säuren geben mit Jodmethyl behandelt gesättigte Methylosäuren«, bereits gelungen.

Arsenigsäures Natron und Jodmethyl.

Auf Natriumarsenit, bereitet durch Lösen von Arsenigsäure in 3 Molekülen Natronhydrat, liess ich in wässrig-alkoholischer Lösung 1 Molekül Jodmethyl einwirken. Alkohol wurde zugesetzt um die Löslichkeit des Jodmethyls zu erhöhen. (Von Natronhydrat und Jodmethyl war aus Versehen noch ein geringer Ueberschuss angewandt.) Nachdem ich die Masse in einem Rohr einige Stunden auf 75° erwärmt hatte, liess ich erkalten und fand dann den Inhalt des Rohrs fast vollständig krystallisirt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen wenig Druck; die Krystallmasse wurde in warmem Wasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt. Ein Theil wurde mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch ein schmieriger, gelber Niederschlag fiel. Derselbe zeigte den Asafötidageruch des Baeyer'schen Methylarsinsulphids, ich erwartete aber, dass sich ein Methylarsinbisulphid, CH_3AsS_2 , gebildet haben würde. Durch Behandeln mit

Schwefelkohlenstoff entfernte ich das Methylarsinsulphid und mitausgeschiedenen Schwefel, nahm den nicht gelösten Rückstand mit verdünntem Ammoniak auf und fällte wieder mit Salzsäure. Der gelbe Niederschlag wurde getrocknet und abermals mit Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher einen blassgelben Rückstand ungelöst liess, der jedoch auch noch einen schwachen Asafötidageruch bemerken liess. Der Analyse nach erwies er sich als nahezu reines Methylarsinbisulphid.

0.1660 g wurden in überschüssiger Kalilauge gelöst und bis zur Gelbfärbung mit Bromwasser in der Wärme versetzt. Es wurde mit Salzsäure angesäuert und Chlorbaryumlösung hinzugefügt. Gefunden 0.5079 g SO_4Ba , woraus sich berechnet $\text{S} = 0.06975 \text{ g} = 42.01 \text{ pCt}$. Aus der vom Baryumsulfat filtrirten Lösung konnte Methylarsinbisulphid durch Schwefelwasserstoff wiedergewonnen werden.

0.1205 g Substanz wurden mit Salpeter und Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit zur Vertreibung der Salpetersäure gekocht, in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag gesammelt und in verdünntem Ammoniak gelöst, wieder ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Ich erhielt 0.0971 g Arsentrisulphid. Daraus: $\text{As} = 0.059207 \text{ g} = 49.13 \text{ pCt}$.

	Berechnet für CH_3AsS_2		Gefunden
CH_3	15	9.74	— pCt.
As	75	48.70	49.13 »
S_2	32	41.56	42.01 »
	154	100.00.	

Aus dieser Analyse folgt, dass nur wenig Arsensäure bei der Reaktion bestehen blieb, da alles Arsensulphid in das Methylarsinbisulphid übergehen musste.

Ueber die Eigenschaften des Methylarsinbisulphids, soweit sie sich nicht aus der Methode seiner Gewinnung ergeben, will ich nur noch hinzufügen, dass es beim Erhitzen im Röhrchen aufschäumt, wobei sich der heftige Geruch des Schwefelmethyls entwickelt. Diese Reaktion $2\text{CH}_3\text{AsS}_2 = \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}(\text{CH}_3)_2$ würde dem von Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 107) beobachteten Zerfall des Methylarsintetrachlorids in Arsenchlorür und Chlormethyl völlig entsprechen.

Der zweite Theil der wässrigen Lösung des ursprünglichen Reaktionsproduktes wurde mit Magnesiamixtur versetzt. Dadurch entstand nur ein sehr geringer, flockiger Niederschlag. Die abfiltrirte Lösung blieb auch nach dem Versetzen mit Chlorcalciumlösung klar, jedoch schied sich nun beim Kochen ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, in mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst, wieder ammoniakalisch gemacht, und durch Kochen abermals

ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen im Wasserbade wurde er analysirt.

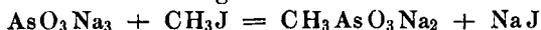
0.4476 g Substanz verloren bei 150—170° an Gewicht 0.0429 g = 9.50 pCt. Der Rückstand wurde in Essigsäure gelöst und Oxalsäure hinzugefügt. Der Niederschlag wurde auf Calciumoxyd verarbeitet, wovon erhalten wurde 0.1323 g = 28.93 pCt.

0.3006 g Substanz wurden mit Salpeter und Carbonat geschmolzen, und in oben erwähnter Weise weiter behandelt. Gefunden $\text{As}_2\text{S}_3 = 0.1898$ g; $\text{As} = 0.11573$ g = 38.50 pCt.

	Berechnet		Gefunden
	für $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$		
As	75	38.26	38.50 pCt.
CaO	56	28.57	28.93 »
CH_3O_2	47	23.99	— »
H_2O	18	9.18	9.50 »
	196	100.00.	

Das Calciummethylarsinat giebt beim Erhitzen im Röhrchen Wasser, dann bei ziemlich hoher Temperatur Kohlenstoff und Arsen. Es liegt mir nicht ob die Methylarsinverbindungen weiter zu studiren, die angeführten Beobachtungen mögen die Baeyer'schen Resultate ergänzen.

Das oben erwähnte, bei der Behandlung der angesäuerten Lösung des ursprünglichen Reaktionsproduktes mit Schwefelwasserstoff entstandene Methylarsinmonosulphid verdankt seine Entstehung wohl der Gegenwart der Jodwasserstoffsäure, so dass die Reaktion ziemlich vollständig nach der Gleichung:



verlaufen ist. Versuche, welche ich im Winter mit Jodäthyl und Arsenit anstellte, zeigten wohl auch die Bildung von Aethylarsinsäure, doch bin ich damals, wie mir scheint, nicht zu reinen Produkten gelangt.

Zinnoxidulnatron und Jodmethyl.

Jodmethyl wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung auf Zinnoxidulnatron, bereitet durch Zutropfen von Zinnchlorür zu Natronlauge, bis eben ein bleibender Niederschlag entstand, schon in der Kälte ein. Nachdem die Lösung einige Stunden gestanden hatte, wurde durch Aufkochen das überschüssige Jodmethyl und der grösste Theil des Alkohols verjagt und durch die heisse Lösung Kohlensäuregas geleitet. Die Flüssigkeit trübte sich und schied ein krystallinisches Pulver aus. Dieses wurde nach dem Auswaschen getrocknet, und stellte ein zartes, weisses Pulver vor, welches sich in Salzsäure ziemlich leicht löst. Aus der nicht zu stark sauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff eine schneeweisse Verbindung. Das durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällte Pulver schwärzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines etwas brenzlichen Geruchs. Beim längeren Glühen,

zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure lieferte es eine 70.82 pCt. Zinn entsprechende Menge Zinnoxid. Dem würde ein Körper von der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{SnO}_2\text{H}$ entsprechen, welcher 71.08 pCt. Zinn verlangt. Andere Proben der bei 110° getrockneten Substanz enthielten 73.34 und 73.42 pCt. Zinn, was einer Pyrosäure $(\text{CH}_3\text{Sn})_4\text{O}_7\text{H}_2$, welche 73.06 pCt. Zinn fordert, nahe kommt. Einen constanten Wasserverlust habe ich durch Erhitzen nicht erzielt, da mit dem letzten Entweichen des Constitutionswassers bei 180° schon Oxydation (Gelbfärbung) stattzufinden scheint und bei 200° völlige Zersetzung eintritt.

Das Filtrat von diesem Methylstannsäure zu nennenden Körper wurde angesäuert und mit Schwefelwasserstoff längere Zeit in der Wärme behandelt. Der anfänglich entstehende weisse Niederschlag ging dabei in einen gelben über. Hiervon wurde abfiltrirt und in das erkaltete Filtrat weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet, welcher eine grössere Menge des weissen Sulphids fällte. Dasselbe nahm beim längeren Verweilen in der Salzsäure und Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeit krystallinische Struktur an. Es löst sich in starker und in heisser Salzsäure, sowie in Ammoniak. Beim Erhitzen entwickelt es Geruch nach Schwefelmethyl oder anderen organischen Schwefelverbindungen.

Die Lösung der Methylstannsäure und ihres Sulphids in Salzsäure hinterlässt beim Verdunsten über Aetzkalk einen krystallinischen, an der Luft schwach rauchenden Körper, wahrscheinlich Stannmethyltrichlorid CH_3SnCl_3 . Eine nähere Untersuchung der Derivate der Methylstannsäure werde ich folgen lassen.

Ausser der Methylstannsäure denke ich noch die Einwirkung von Jodmethyl auf andere ungesättigte Verbindungen zu behandeln. Es ist denkbar, so Körper darzustellen wie $\text{CH}_3\text{ClO}_4\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{SeO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{SbO}_3\text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{PbO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{TlO}_2\text{H}_2$.

Ferner ist es interessant zu ermitteln, ob auch die Salze ungesättigter organischer Verbindungen, in denen Doppelbindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, auf ähnliche Weise gesättigte Körper liefern, ob also fumarsaures Natron mit Jodmethyl für sich oder in Gegenwart von überschüssigem Alkali Methyläpfelsäure liefert. Hier würde man vielleicht finden, dass sich Jodmethyl auch an die freie Säure anlagerte, ein Fall, der aber als der direkten Anlagerung von Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren entsprechend aufgefasst werden könnte, also nicht unter die Reaktion der Valenzen in statu nascendi fallen würde. Da ich jedoch nicht weiss, wieviel Zeit ich auf diese Arbeiten verwenden kann, will ich hierdurch dem Studium anderer Forscher keine Schranken gesetzt haben.

Wiesbaden, den 8. Juni 1883. Laboratorium des Hrn. Geh. Hofrath Prof. Dr. R. Fresenius.