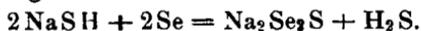


Die Verbindung ist ungemein hygroskopisch und zersetzlich, riecht nach Schwefelwasserstoff und zerfällt in einigen Tagen in Natriumsulfid und Selen. Bei dem Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Säure entweicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff, und ein rother, aus Selen bestehender Niederschlag fällt aus.

Die Reaction zwischen Selen und Natriumsulhydrat verläuft nach folgender Gleichung:



Diese Verbindung entsteht auch bei Anwendung der doppelten Menge von Natriumsulhydrat, sie ist also kein einfaches Additionsproduct; das Natriumsulhydrat verwandelt sich während des Kochens in Natriumsulfid und Schwefelwasserstoff.

Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen sind das Kaliumtriselenid¹⁾ ($\text{K}_2\text{Se}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) und das Natriumtrisulfid²⁾ ($\text{Na}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$), dessen Constitution nach Böttger: $\text{S} : \text{Na} . \text{S} . \text{Na} : \text{S}$ ist; die Möglichkeit der Formel $\text{Na}_2 : \text{S} \ddagger \text{S}_2$ wird von Böttger durch Versuche widerlegt; wenn wir die Constitution des Natriumthioselenides ähnlich der des Natriumtrisulfides auffassen:



erscheint die zweite Formel wahrscheinlicher, da diese das rasche Ausscheiden des Selens und das Entweichen von Schwefelwasserstoff beim Versetzen der wässrigen Lösung des Salzes mit Säure besser erklärt, als die erstere, nach welcher die Möglichkeit des Entstehens von Selenwasserstoff nicht ausgeschlossen ist.

145. Emerich Szarvasy: Ueber das Magnesiummethylat³⁾.

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

(Eingegangen am 6. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid⁴⁾ schien es nothwendig, zu untersuchen, wie sich dieser Alkohol metallischem Magnesium gegenüber verhalten würde, da das zur Reaction verwandte Nitrid stets magnesiummetallhaltig ist.

Ich liess den Alkohol unter denselben Bedingungen einwirken, wie ich dies beim Nitrid beschrieben habe, das heisst: bei hoher

¹⁾ Clever u. Muthmann, Ztschrift f. anorg. Chem. 10, 117.

²⁾ Ann. d. Chem. 223, 335.

³⁾ Vorgetragen in der Sitzung vom 30. März der chem. Section des k. ung. Naturwissenschaftlichen Vereines zu Budapest.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 305.

Temperatur und Druck und bei Zimmerwärme. Der zu diesen Versuchen verwandte Methylalkohol muss möglichst wasserfrei sein; ich stellte mir daher vollkommen absoluten dar. Magnesium kam in Bandform zur Verwendung, dessen Oberfläche sorgfältig gereinigt war. Das Gemenge von Magnesium und Methylalkohol wurde in der Pfungst'schen Röhre, nachdem dieselbe vollkommen evacuirt war, 3 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Hahnes entströmte dem Rohre mit grosser Gewalt ein Gas, welches quantitativ aufgefangen und analysirt wurde; das Gas ist reiner Wasserstoff und seine Menge äquivalent dem bei der Reaction verbrauchten Magnesium.

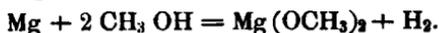
Im Rohr bleibt ausser überschüssigem Methylalkohol ein weisses amorphes Pulver zurück, welches in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt wurde. Die Analyse ergibt die Formel: $MgO_2C_2H_6$.

Analyse: Ber. Procente: MgO 46.69, C 27.84 H 6.96, O (Diff.) 18.51.
Gef. » » 46.82, 46.74, » 27.59, » 6.81, » 18.78.

Ueber die Constitution dieser Verbindung geben einige Reactionen Aufschluss. Mit Wasser verwandelt sie sich unter Wärmeentwicklung in Magnesiumhydroxyd und Methylalkohol. Letzterer wurde abdestillirt und einerseits durch den Siedepunkt, andererseits aber auch durch die Benzoëätherreaction identificirt. Mit Säuren entsteht das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol; die Verbindung enthält daher Methoxyl-Gruppen. Die wahrscheinlichste Structurformel ist: $Mg \begin{matrix} < OCH_3 \\ < OCH_3 \end{matrix}$, hieraus folgt die Benennung:

Magnesiummethylat.

Die Reaction zwischen Magnesium und Alkohol verläuft nach folgender Gleichung:



Die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht immer dem Verhältniss Mg : H₂.

An der Luft ist das Magnesiummethylat nur wenig beständig; durch Feuchtigkeit wird es zersetzt. Erhitzt beginnt es sich schon bei 80° zu zersetzen; nach 8-stündigem Erwärmen bei 80° stieg der Aschengehalt von 46.72 pCt. auf 55.35 pCt. Bei höherer Temperatur entwickelt sich ein mit nichtleuchtender Flamme brennbares Gas, und es bleibt schliesslich Magnesiumoxyd zurück. Behufs Ermittlung der Zusammensetzung dieses Gases erhitzte ich das Magnesiummethylat in vacuo und fing das entweichende Gas im evacuirten Gasometer auf.

Analyse: Kohlenoxyd 32.326 pCt.
Methan 30.433 »
Wasserstoff 37.24 »

Ein Präparat, das drei Monate lang der Luft ausgesetzt worden war, entwickelte mit Säuren übergossen Kohlensäure; in vacuo erhitzt entwich ein Gas folgender Zusammensetzung:

Kohlensäure	8.60 pCt.
Kohlenoxyd	53.39 »
Wasserstoff	38.01 »

Durch gemeinsame Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure geht diese Verbindung zum Theil in Hydrocarbonat über.

Magnesiummethylat ist auch bei Zimmertemperatur darstellbar; übergiesst man ganz blankes Magnesium mit absolutem Methylalkohol, so beginnt nach kurzer Zeit eine regelmässige Gasentwicklung, die Flüssigkeit erwärmt sich, nach Verlauf einiger Stunden ist das Metall vollständig verschwunden und an seine Stelle ein weisser gallertartiger Niederschlag getreten; die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht dem Verhältniss $Mg:H_2$. Ist die Lösung entsprechender Concentration (ca. 6 g Mg auf 40 g CH_3OH), so scheiden sich Krystalle ab, welche nach einigen Tagen 6—14 mm Länge erreichen; ist die Lösung concentrirter, so erstarrt sie beim Abkühlen gallertartig, bleibt aber vollkommen diaphan. Erwärmt man die klare Lösung auf 40—50°, so scheidet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag aus, welcher mit dem weiter oben beschriebenen Methylat identisch ist. Die Krystalle sind durchsichtige Säulchen, welche in einer Pyramide enden; der krystallographischen Untersuchung steht ihre rasche Zersetzlichkeit im Wege. An der Luft verwittern sie rasch, verlieren Methylalkohol und werden amorph. Den Krystallalkohol der lufttrockenen Krystalle bestimmte ich bei 70—75°.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $Mg(OCH_3)_2 + 3CH_3OH$.

Ber. Procente: Magnesiumoxyd	22.11,	Methylalkohol	52.65
Gef. »	»	»	52.48

Das krystallisirte Methylat ist löslich in Methyl-, Aethyl-Alkohol und Benzol; die gesättigte methylalkoholische Lösung enthält auf 100 Theile 8.5 Theile. Das amorphe Methylat ist so gut wie unlöslich, und hieraus erklärt sich der Umstand, dass beim Erwärmen der methylalkoholischen Lösung des krystallisirten Methylates sich die amorphe Modification ausscheidet, weil eben die Verbindung schon in Lösung ihren Krystallalkohol verliert und alsdann nicht mehr löslich ist.

Versetzt man die alkoholische Lösung des krystallisirten Methylates mit Wasser, so erstarrt dieselbe unter Erwärmung, indem sich Magnesiumhydrat ausscheidet; Säuren, Laugen, lösliche Sulfide zersetzen es ebenfalls.

Unter den Alkoholaten sind bisher blos die Alkalialkoholate als solche beschrieben, welche direct aus Metall und Alkohol entstehen können. Auf Grund des Verhaltens des Magnesiums halte ich es für

wahrscheinlich, dass auch die anderen Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) unmittelbar auf Methylalkohol einwirken und das entsprechende Alkoholat bilden.

Unter anderem untersuchte ich auch die Einwirkung von Brom auf das krystallalkoholfreie Methylat. Zu überschüssigem Brom fügte ich das Methylat in kleinen Antheilen hinzu; die Reaction vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. Das überschüssige Brom wurde durch einen Luftstrom vertrieben, und das zurückbleibende gelbe Pulver mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes an der Luft bleibt eine ölige, farblose Flüssigkeit zurück, welche nach Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und anderen Eigenschaften als Bromoform erkannt wurde¹⁾.

Der feste Rückstand war Magnesiumbromid, ausserdem hatten sich noch Bromwasserstoff und unterbromige Säure gebildet, welche sich aber in Brom und Wasser umsetzen.

Die Reaction lässt sich somit durch folgende Gleichung interpretiren:



Ausser dieser spielen sich wahrscheinlich auch Nebenreactionen ab, wobei niedriger bromirte Methane entstehen.

146. S. Gabriel und G. Eschenbach: Ueber Dibromdiäthylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. April.)

Dass sich in phenoxylierten primären Aminen durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die Phenoxygruppe abspalten und durch Halogen ersetzen lässt, ist zu wiederholten Malen gezeigt worden: so wurden aus dem δ -Phenoxybutylamin das δ -Chlorbutylamin²⁾, aus dem ϵ -Phenoxy- resp. ϵ -Kresoxy-Amylamin das ϵ -Chlor-³⁾ resp. ϵ -Brom-Amylamin⁴⁾ erhalten und bei der Spaltung des Phenoxypropylphtalimids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{.N:C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ mit Salzsäure statt des erwarteten Phenoxypropylamins γ -Chlorpropylamin⁵⁾ gewonnen.

¹⁾ Da das käufliche Brom häufig bromoformhaltig ist, so untersuchte ich das angewandte Brom auf einen etwaigen Bromoformgehalt; es enthielt aber keines.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 3232.

³⁾ Ders., diese Berichte 25, 421.

⁴⁾ P. Blank, diese Berichte 25, 3047.

⁵⁾ J. Lohmann, diese Berichte 24, 2636.