

0.2021 g Sbst.: 0.2094 g Ag Br.

$C_9H_5O_4NBr_2$. Ber. Br 45.55. Gef. Br 44.10.

Läßt man eine Chloroform-Lösung dieser Säure, welche mit einigen Tropfen Brom versetzt ist, einen Tag in der Sonne stehen, so kristallisiert die in Chloroform viel schwerer lösliche und bei 162° schmelzende *trans*-Form aus.

m-Nitro-*trans*- α,β -dibrom-zimtsäure.

Schließt man bei der Bromierung der *m*-Nitrophenyl-propiolsäure das Licht nicht aus und erwärmt man dabei außerdem auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemisch der beiden geometrisch-isomeren *m*-Nitro- α,β -dibrom-zimtsäuren. Diese trennt man von einander, indem man das Chloroform abdestilliert, den Rückstand in Benzol löst und mit Ligroin bis zur Trübung versetzt, wobei die *trans*-Form in Nadeln auskrystallisiert. Filtriert man diese ab und fügt zum Filtrat wiederum Ligroin bis zur Trübung, so krystallisieren die warzenförmigen Krystalle der *cis*-Form neben wenig Nadeln der *trans*-Form aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man die *trans*-Form in Form schöner, langer Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1905 g Sbst.: 0.1998 g Ag Br.

$C_9H_5O_4NBr_2$. Ber. Br 45.55. Gef. Br 44.63.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

476. Siegfried Hilpert und Martin Ditmar: Über die Methylierung von Metallen durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf die gelösten Salze derselben¹⁾.

[Aus d. Anorganisch-chemischen Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1913.)

Zur Aufklärung der chemischen Konstitution von Metallcarbideu hat man bisher meist nur die Zersetzung mit Wasser und Säuren oder die Oxydationsprodukte studiert. Wir haben nun versucht, diese chemische Charakterisierung weiter dadurch zu vervollkommen, daß wir auch die Umsetzung der Carbide mit Lösungen von Metallsalzen in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Wir begannen mit dem Aluminiumcarbid, und es ist uns jetzt gelungen, auf diesem Wege eine direkte Synthese von Metall-Methyl-Verbindungen durchzuführen. So bildet sich beim Eintragen von

¹⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

Aluminiumcarbid in eine salzsaure Sublimatlösung Quecksilber-methylchlorid; in neutraler oder schwach-saurer Lösung entsteht Quecksilber-dimethyl. In der gleichen Weise läßt sich das sonst schwer zugängliche Wismut-trimethyl synthetisieren. Auch Zinnsalze kann man mit Aluminiumcarbid methylieren, wobei sich die entstehenden Methylzinn-Verbindungen wegen ihres intensiven und charakteristischen Geruches als Reagens auf das Metall verwenden lassen. Noch 0.1 mg Stanno- oder Stannichlorid in 2 ccm verdünnter Salzsäure sind nach dem Aufkochen mit Aluminiumcarbid durch ihren Geruch stark bemerkbar. Bei ihrer leichten Ausführbarkeit eignet sich die Reaktion auch für Vorlesungszwecke, um die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Metallmethyle zu zeigen. Wie Vorversuche ergeben haben, lassen sich auf dem geschilderten Wege nicht nur Arsen, Antimon, sondern anscheinend auch Metalle methylieren, deren Derivate bisher noch nicht dargestellt werden konnten. So entsteht bei der Reaktion zwischen Kupfersulfat und Aluminiumcarbid eine unangenehm, dem Quecksilbermethyl ähnlich riechende Verbindung.

Es fragt sich nun, welchen Reaktionsmechanismus man hier anzunehmen hat. Gasförmiges Methan wirkt nicht methylierend, und die Annahme eines besonderen »Status nascendus« ist bei diesem Gase nicht möglich. Chemische Aktivität kann nur da eintreten, wo zuerst Bruchstücke des Moleküls entstehen, die selbständig reagieren können.

Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß ebenso wie Wasser oder Salzsäure sich auch z. B. das Quecksilberchlorid an der Aufspaltung des Aluminiumcarbids beteiligen kann. Hierbei vereinigt sich das negative Chlor mit dem Aluminium, während der einwertige Rest $HgCl$ mit 3 von der Salzsäure oder dem Wasser herrührenden Wasserstoffatomen an den Kohlenstoff wandert. Möglicherweise ist aber die Umsetzung zunächst noch radikaler, indem zunächst Chlor gegen Kohlenstoff ausgetauscht wird und ein vom Methan derivierendes Quecksilbercarbid entsteht, das sich weiter nach der Gleichung zerstetzt: $Hg_2C + 3HCl = Hg \cdot CH_3 \cdot Cl + HgCl_2$. Für diese Auffassung sprechen folgende Tatsachen: Zunächst ist es uns nie gelungen, rein organische halogenhaltige Substanzen mit Aluminiumcarbid zu methylieren. So ließ sich z. B. Chlor-essigsäure nicht in Propionsäure überführen, ebensowenig Benzylchlorid in Phenyl-äthan¹⁾. Dann reagierten nach unseren Versuchen auch anders konstituierte Carbide, wie Eisen- und Mangancarbide mit Kupfer- und Quecksilbersalzen unter Bildung carbidartiger metallischer Produkte, die in ihrem

¹⁾ Elektrolytische Dissoziation ist keine notwendige Vorbedingung für die Methylierung; denn auch Quecksilbercyanid reagiert wie das Chlorid.

Verhalten von den bekannten Acetylenderivaten völlig abwichen, dagegen mit den Ausgangscarbiden Ähnlichkeit zeigten. Zweifellos besitzt die zweite Annahme zunächst weniger Wahrscheinlichkeit als die erste. Immerhin ist doch Aussicht vorhanden, daß durch das Studium der Umsetzung mit Salzen die Konstitution der Metallcarbide weiter geklärt werden kann. In dieser Richtung sind bereits weitere Versuche im Gange.

Aluminiumcarbid und Quecksilberchlorid.

25 g Quecksilberchlorid werden in 130 g 10-prozentiger Salzsäure gelöst und unter starkem Schütteln in kleinen Portionen mit 15 g Aluminiumcarbid versetzt. Es scheiden sich bald die fettigen Blättchen des Methylchlorids aus, während zugleich starke Erwärmung und ein äußerst unangenehmer Geruch auftritt. Man nimmt die Operation am besten im Freien vor. Zuletzt wird die Masse durch ausgeschiedenes, schwammiges Quecksilber dickflüssig. Die Temperatur hält man am besten auf etwa 90°. Beim Abblasen mit Wasserdampf destilliert das Methylquecksilberchlorid in reinem Zustande über. Die Ausbeute beträgt bis 30% des angewandten Sublimats. Das in dem kondensierten Wasser gelöste Salz kann als Sulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder mit Kaliumjodid gefällt werden. Die Eigenschaften des von uns erhaltenen Chlorids entsprechen den Angaben der Literatur¹⁾. Schmelzp. 170°.

0.4270 g Sbst.: 0.0791 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 0.1621 g HgS. — 0.1698 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

HgCH₃Cl. Ber. C 4.80, H 1.20, Hg 80.00, Cl 14.00.

Gef. » 5.05, » 1.26, » 79.6, » 14.19.

Auch das Jodid entsprach den Angaben der Literatur. Schmp. 143°.

Ber. Hg 58.48. Gef. Hg 58.25.

Das bisher nicht beschriebene Sulfid fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Chlorids als weißer Körper aus, der sowohl in Lösung wie auch nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen geradezu entsetzlichen Geruch besitzt. Beim Erwärmen spaltet sich Quecksilbersulfid ab unter Bildung von Quecksilberdimethyl. Darin liegt wohl auch die Ursache, daß die Analyse einen etwas zu niedrigen Schwefelgehalt ergab.

Arbeitet man mit 25 g Sublimat und 25 g Carbid und hält zugleich die Flüssigkeit nur schwach sauer, so entstehen große Mengen Quecksilberdimethyl, die sich in kugelrunden Tropfen am Kolbenhalse kondensieren. Wir begnügten uns mit der Feststellung des Siedepunktes, Zersetzung mit Jod und Identifizierung des Methylquecksilberjodids. Auf eine genaue Feststellung der Ausbeute haben

¹⁾ Beilstein, I, S. 1525.

wir verzichtet, da sich nach längerem Arbeiten bereits Anzeichen der physiologischen Einwirkung einzustellen begannen.

Wismuttrimethyl. (Mitbearbeitet von G. Grützner).

50 g krystallisiertes Wismutchlorid wurden in 150 g 20-prozentiger Salzsäure gelöst und im Kohlensäurestrom unter Schütteln mit 60 g Aluminiumcarbid (in Portionen von 5 g) versetzt. Reaktionsdauer etwa 3 Stunden. Hierauf wurde 3-mal mit je 200 ccm Äther extrahiert, und das Lösungsmittel nach dem Trocknen im Vakuum bei 10° abgedampft. Sämtliche Operationen mußten in Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre vorgenommen werden, da Wismuttrimethyl sich an der Luft sofort zersetzt. Die Ausbeute betrug 20 g. Zur Analyse wurde nochmals unter gewöhnlichem Druck rektifiziert. Sdp. 110°.

Zweifellos ist die Menge des entstandenen Produkts sehr viel größer, aber das Aufarbeiten ist schwierig und mit großen Verlusten verbunden.

1.0315 g Sbst.: 1.0510 g Bi_2S_3 .

$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$. Ber. 82.26. Gef. 82.65.

Die Eigenschaften stimmten mit den von Marquardt¹⁾ angegebenen überein.

Zinnchloride und Aluminiumcarbid.

Die Isolierung der Methylzinnchloride wird dadurch erschwert, daß die verschiedenen Stufen neben einander entstehen. Beim Eintragen von wenig Carbid bildet sich zunächst das intensiv riechende Methylzinntrichlorid. Zur Ausführung der qualitativen Reaktion auf Zinn löst man in verdünnter Salzsäure, versetzt mit einer Messerspitze Aluminiumcarbid und erhitzt. Im Moment des Aufbrausens tritt auch der charakteristische Geruch des Monomethyl-derivates auf. Sowohl Stanno- wie Stannichlorid geben die Reaktion und zwar bis 0.1 mg auf 2 ccm. Bei geringen Mengen darf nur wenig Carbid angewandt werden. Nimmt man mehr Carbid, so entsteht zunächst das Dimethyldichlorid, das wir mit Äther extrahiert und nach Umkristallisieren aus Petroläther durch Schmp. 90° mit dem von Cahours²⁾ dargestellten Produkt identifiziert haben. Da wegen der Wasserlöslichkeit das Isolieren sehr verlustreich ist und die entstehenden Körper bereits in der Literatur beschrieben sind, haben wir die Versuche mit Zinnsalzen nicht weiter fortgesetzt.

¹⁾ B. 20, 1517 [1887].

²⁾ A. 114, 367 ff.