

Die in der oberen Linie stehenden Radicale bilden mit Sauerstoff Verbindungen, welche nicht flüchtig, krystallisirbar und geruchlos sind, während die in zweiter Linie stehenden Radicale mit Sauerstoff Verbindungen bilden, welche krystallisirbar, flüchtig, durchdringend riechend sind und diese letztere Eigenschaft auf alle ihre Verbindungen übertragen.

In dieser ersten Arbeit wollte ich vorzugsweise die Radicale untersuchen, welche neben Methyl oder Aethyl Zinn enthalten, und mich mit ihren wichtigsten Verbindungen beschäftigen, um ihre wahre Natur festzustellen. Nächstens werde ich in einer anderen Arbeit die hauptsächlichsten Eigenschaften analoger Verbindungen, welche Blei enthalten, kennen lehren. Schliesslich will ich noch bemerken, dass das Magnesium kräftig auf Jodäthyl einwirkt, unter Bildung von Producten, die den durch das Zink erzeugten ganz vergleichbar sind; es liefs sich dieses Resultat bei der zwischen Zink und Magnesium herrschenden Analogie voraussehen.

Ueber einige Derivate des Jodmethylens;

von Prof. Dr. *A. Butlerow*.

In einer früheren Arbeit habe ich gezeigt*), dass bei der Einwirkung des Natriumalkoholats auf Jodoform Jodmethylen $C_2H_2J_2$ gebildet wird. Die besten Resultate erhielt ich, wenn 9 Aequivalente Alkoholat auf 4 Aeq. Jodoform nach und nach einwirkten. Die Lösung des Alkoholats muss nicht zu sehr concentrirt sein, so dass sie bei gewöhnlicher Tem-

*) Diese Annalen CVII, 110.

peratur nur Spuren von Krystallen zeigt, und darf durch die Einwirkung der Luft nicht braun gefärbt sein.

Weiter habe ich auch festgestellt, daß das Jodmethylen, indem es mit essigsauerm Silberoxyd eine wechselseitige Zersetzung erleidet, zweifach-essigsaueres Methylglycol liefert. Erhitzt man, nach der von Wurtz gegebenen Methode, ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen dieser Körper mit einem Zusatze von Eisessig bei 100° einige Stunden lang, so läßt das gebildete Product sich am besten auf folgende Weise abscheiden. Die ganze Masse wird im Oelbade so lange einer Destillation unterworfen, als noch Flüssigkeit übergeht; man rectificirt das erhaltene Destillat und sammelt nur den über 150° übergehenden Theil; diesen sättigt man vollständig mit gebranntem Kalk, wobei die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Ist nach einigen Stunden alle freie Säure gebunden, so setzt man Wasser hinzu, bis der gebildete essigsaurer Kalk sich ganz auflöst. Das zweifach-essigsaurer Methylglycol scheidet sich dabei ölförmig aus. Es wird über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und durch Destillationen über trockenes essigsaueres Silberoxyd und über ein wenig gepulverten gebrannten Kalk von den letzten Spuren des Jodmethylen und der Essigsäure befreit. Diese Operationen verändern die essigsaurer Verbindung nicht.

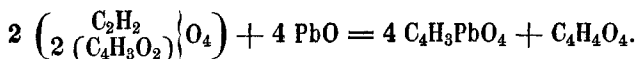
Die früher von mir gegebenen Analysen dieser Verbindung konnten keinen Zweifel über ihre Zusammensetzung lassen, stimmten aber doch mit der Theorie nicht nahe genug. Dieses veranlaßte mich, das zweifach-essigsaurer Methylglycol von neuem zu analysiren, und ich gelangte dabei zu folgenden Resultaten :

- 1) 0,2200 Substanz lieferten 0,3635 CO_2 u. 0,1220 HO.
- 2) 0,2393 " " 0,3935 " " 0,1330 "

Daraus ergibt sich :

	1.	2.	Theorie
C ₁₀	45,04	44,83	45,45
H ₈	6,13	6,14	6,06
O ₈	48,83	49,03	48,48.

Diese Substanz giebt, nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Glycole mit Aetzkali behandelt, bekanntlich kein Methylglycol. Ich dachte, dafs die Einwirkung anderer weniger energischer Basen vielleicht zur Darstellung des letzten Körpers geeigneter sich erweisen würde, bekam aber bei der Zersetzung der essigsauen Verbindung durch Kalkhydrat oder Bleiglätte mit Wasser doch kein Methylglycol. Essigsaurer Salze der angewandten Oxyde wurden dabei aber in reichlicher Menge gebildet. Die Zersetzung geht leicht vor sich, wenn man die Substanzen auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt. Es konnte hier keine Bildung von Ameisensäure wahrgenommen werden, obschon es sehr wahrscheinlich ist, dafs bei der Zersetzung des zweifach-essigsauen Methylglycols durch Alkalien das Methylenmolecul in eine Säure übergeht. Ich habe wenigstens bei Anwendung des Barytwassers für diese Zersetzung und bei späterer Bestimmung des aufgelösten Baryts immer zu hohe Zahlen erhalten. Von anderer Seite läfst folgender Versuch keinen Zweifel über die Zerstörung des Methylenmoleculs bei der Zersetzung der essigsauen Verbindung mittelst Bleiglätte : kocht man das zweifach-essigsaurer Methylglycol mit Wasser und setzt allmählig Bleioxyd hinzu, so löst sich dieses und es scheidet sich dabei kohlen-saures Bleioxyd aus. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Zersetzung in zugeschmolzenen luftleeren Glasröhren vor sich gehen läfst. Es bildet sich dabei kein anderes unlösliches Bleisalz, die Lösungen zeigen aber den Geruch des weiter unten beschriebenen Dioxymethylens C₄H₄O₄, welches hier wirklich nach folgendem Schema gebildet werden könnte :



Ammoniakgas zersetzt das zweifach-essigsäure Methylglycol leicht und vollständig, das Methylglycol wird aber hier auch nicht gebildet. Endlich kann das Wasser allein auch die Zersetzung bewirken: Das zweifach-essigsäure Methylglycol ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser ohne Zersetzung löslich; erhitzt man aber dasselbe in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° mit einer bei gewöhnlicher Temperatur für die Lösung selbst nicht hinreichenden Menge Wasser ungefähr 20 Stunden lang, so löst und zersetzt sich das Oel vollständig; es wird Essigsäure regenerirt, aber kein Methylglycol, sondern ein anderer starrer Körper gebildet. Diesen erhält man als einen weissen Rückstand, wenn man die wässrige Lösung im luftfreien Raume bis zum Trocknen verdunstet. Ich habe ihn noch nicht weiter untersucht; er ist im Wasser leicht löslich und scheint saure Eigenschaften zu besitzen. Beim Erhitzen ist er theilweise flüchtig und giebt ein krystallinisches Sublimat.

Alle diese Thatsachen sprechen für die Nichtexistenz eines Glycols, welches das Radical C_2H_2 der Jodverbindung enthalten sollte.

Eine innige Mischung des Jodmethylen mit oxalsaurem Silberoxyd, zu 1 Aeq. von jedem, zeigt bei vorsichtigem Erhitzen eine heftige explosionsartige Reaction; es entwickelt sich ein brauner Dampf und ein besonderer scharfer Geruch. Unter diesen Umständen ist man nicht im Stande, irgend ein reines Product zu erhalten. Setzt man aber zum Gemisch ungefähr 2 Theile Glaspulver, oder, was noch besser ist, bedeckt man die Mischung mit einer Schicht rectificirten Steinöls und erhitzt dann vorsichtig, so tritt eine regelmässige langsame Zersetzung ein; es wird ein Gas reichlich entwickelt und es bildet sich eine neue starre und flüchtige

Substanz. Diese sublimirt oder geht mit den Steinöldämpfen in die kaltgehaltene Vorlage über, und condensirt sich hier unter der charakteristischen Form einer dünnen, weissen, die Wände gleichförmig bedeckenden und an denselben stark anhaftenden Schicht. Gegen das Ende der Operation sublimirt Oxalsäure in Krystallen. — Das über Quecksilber gesammelte Gas wird bei der Behandlung mit Aetzlauge mehr als zur Hälfte absorhirt; der Rest davon zeigt bei der Verbrennung die charakteristische blaue Flamme und liefert bei der Verpuffung mit Sauerstoff in einem Eudiometer genau zweimal so viel Kohlensäure, als die durch die Verpuffung herbeigeführte Volumverminderung beträgt. Das Gas besteht also aus Kohlensäure und Kohlenoxyd. Nachdem der neue Körper von den Glaswänden abgelöst war, wurde er zwischen Papier ausgepreßt, mit Aether, Alkohol, Wasser und wieder mit Alkohol und Aether, der Reihe nach, ausgewaschen. Endlich wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre sublimirt. So gereinigt, stellte sie weisse durchscheinende, harte und spröde Rinden vor, die eine undeutlich krystallinische Textur besaßen. Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Resultate :

- 1) 0,1948 Substanz lieferten 0,2793 CO₂ u. 0,1183 HO.
- 2) 0,2250 „ „ 0,3228 „ „ 0,1390 „

Daraus ergibt sich :

	1.	2.	Theorie
C	39,06	39,11	40,00
H	6,72	6,84	6,66
O	54,22	54,05	53,33.

Die geringe Quantität der Substanz verhinderte mich, eine neue Methode zu suchen, um dieselbe im reineren Zustande zu erhalten. Uebrigens läßt die von mir vorgenommene Bestimmung der Dampfdichtigkeit keinen Zweifel über ihre Constitution und führt zu der Formel C₄H₄O₄. Diese

Bestimmung wurde nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt und die Tension des Quecksilberdampfes mit in die Rechnung gebracht.

Quantität der Substanz = 0,0527, Temperatur = 157°, Volum des Dampfes = 36,5 CC., Barometer = 761^{mm} bei 19°, Höhe der Quecksilbersäule 113^{mm}, Tension des Quecksilberdampfes (nach Avogadro) = 2,6^{mm}.

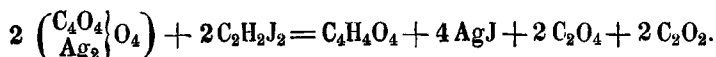
Die nach diesen Daten berechnete Dampfdichtigkeit ist 2,07, während die theoretische, für die Formel $C_4H_4O_4$ berechnete 2,06 beträgt. Diesen neuen Körper, der mit Essigsäure isomer ist und zweimal die Elemente des Methylenoxyds enthält, bezeichne ich mit dem Namen *Dioxymethylen* *).

Das Dioxymethylen hat bei gewöhnlicher Temperatur fast gar keinen, beim Erhitzen aber entwickelt es einen besonderen, scharfen, reizenden Geruch, der mit dem Geruche des zweifach-essigsäuren Methylglycols eine gewisse Analogie besitzt. Es verhält sich neutral gegen Lackmuspapier und hat keinen Geschmack. Das Dioxymethylen kann ohne zu schmelzen sublimirt werden, es verflüchtigt schon unter 100°, einige Grade darüber wird die Dampfbildung sehr bemerkbar; um aber den Körper (bei der Dampfdichtigkeitsbestimmung) gänzlich in Gasform überzuführen, mußte er über 150° erhitzt werden; bei ungefähr 152° schmilzt er dann und geräth gleich darauf in's Kochen. Erhitzt man schnell ein Stückchen Dioxymethylen, so schmilzt es und siedet zu derselben Zeit. Mit Wasser, Alkohol und Aether kurze Zeit gekocht löst es

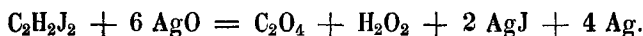
*) Als ich vor einiger Zeit die Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit untersuchte, habe ich bei der Behandlung des erhaltenen jodhaltigen Productes mit oxalsäurem Silberoxyd die Bildung einer Substanz bemerkt, welche ich jetzt als Dioxymethylen zu erkennen im Stande bin. Bei der Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit wird also, mit den anderen Producten zusammen, Jodmethylen gebildet.

sich nicht auf; erhitzt man aber das Dioxymethylen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° mehrere Stunden lang, so löst es sich vollständig. Die Lösung im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunstet giebt einen weissen Rückstand, der zum grössten Theil unverändertes Dioxymethylen zu sein scheint.

Die organische, im oxalsauren Silberoxyde eingeschlossene Gruppe nimmt, wie aus dem Vorhergehenden leicht einzusehen ist, keinen Theil an der Bildung des Dioxymethylens. Vielleicht mäfsigt sie nur, indem sie gasförmige Producte bildet, die Energie der Einwirkung. Der ganze Vorgang kann durch folgende Gleichung vorgestellt werden :



Die theilweise Oxydation des Dioxymethylens durch die in den Substanzen eingeschlossene Luft, oder Spuren von Feuchtigkeit und von freiem Jod, welches fast immer im Jodmethylen zugegen ist, erklären die Bildung der Oxalsäure und die der Kohlensäure in einer mehr als die Hälfte des Gasgemisches betragenden Menge. Das oxalsaure Salz verhält sich hier so, wie es eigentlich vom reinen Silberoxyde zu erwarten wäre. Und in der That, läßt man dieses letzte auf Jodmethylen unter solchen Umständen einwirken, wo eine zu energische Reaction unmöglich ist (z. B. unter dem Steinöl), so wird ein Theil des Jodmethylens in Dioxymethylen verwandelt, der andere bedeutendere Theil zersetzt sich aber gänzlich; es entwickeln sich Kohlensäure und Wasser, als Rückstand bleibt Jodsilber mit metallischem Silber, und man hat :



Erhitzt man einfach ein Gemisch von Jodmethylen und Silberoxyd, so tritt bei der Erwärmung eine mit Lichterscheinung begleitete Verpuffung ein, und es werden nur

die eben genannten letzten Producte erhalten, ohne dafs sich Dioxymethylen bildet.

Man könnte das Dioxymethylen als den wirklichen Methylglycoläther betrachten, wenn die neuen Untersuchungen von Wurtz nicht gezeigt hätten, dafs die Aether der zwei-basischen Alkohole dieselbe Anzahl der Kohlenstoffäquivalente wie die Alkohole selbst enthalten. Vielleicht ist hier eine Abweichung für das einfachste Glied der Reihe?

Unter den Umwandlungen, die das Dioxymethylen bei der Einwirkung verschiedener Reagentien erleidet, findet man einige, welche man im Methylglycoläther und im Formylaldehyd, mit denen es polymer ist, zu finden erwarten mußte.

Mit rothem Jodphosphor behandelt zeigt das Dioxymethylen eine starke Reaction; die Masse verkohlt sich theilweise, und bei ihrer Destillation mit Wasser erhält man Jodmethylen. Dieses erkennt man leicht nach den charakteristischen Eigenschaften der Producte, welche es mit dem essigsauren und oxalsauren Silberoxyde liefert. Das Dioxymethylen oxydirt sich leicht im trockenen Zustande; mit Quecksilber- oder Silberoxyd erhitzt reducirt es dieselben. Salpetersäure und zweifach-chromsaures Kali mit verdünnter Schwefelsäure führen es in Kohlensäure und Wasser über. Mit Platinschwamm in ein zugeschmolzenes Sauerstoffgas enthaltendes Rohr eingeschlossen oxydirt sich das Dioxymethylen langsam bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur, und verwandelt es sich ebenfalls in Kohlensäure und Wasser. Erhitzt man diesen Körper ungefähr 10 Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren mit Wasser und Bleihyperoxyd, so wird kohlen-saures und ameisen-saures Bleioxyd gebildet.

Die Reaction endlich, die dieser Körper mit Ammoniak zeigt und die ich besonders zu erforschen beabsichtige,

verdient am meisten Aufmerksamkeit. Leitet man Ammoniakgas zum gepulverten Dioxymethylen, so erhöht sich die Temperatur, es wird eine wässrige Flüssigkeit abgeschieden, und es bildet sich ein neues, starres, krystallinisches Product. Dieses stellt eine flüchtige, leicht ohne Schmelzen krystallinisch sublimirbare Substanz vor, welche keinen Dioxy-methylengeruch besitzt und basische Eigenschaften zu haben scheint.

Alle Versuche, das Radical C_2H_2 durch die Einwirkung der Alkalimetalle auf Jodmethylen darzustellen, führten zu keinem genügenden Resultat; andere Mittel der Zersetzung werden dazu vielleicht mehr geeignet sein. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodmethylen nicht ein; beim Erhitzen beginnt eine Gasentwicklung, die bald rascher wird und kurz darauf mit einer außerordentlich heftigen Explosion endigt. Natrium wirkt eben so, nur ist die Explosion weniger stark. Wird Natriumamalgam, das $\frac{1}{8}$ Metall enthält, in Pulver zerrieben und mit Jodmethylen gemengt erhitzt, so entwickelt sich ein brennbares Gas; die Zersetzung ist aber nicht rein, denn außer Jodnatrium bildet sich noch eine pulverige, schwärzliche, kohlereiche Substanz, welche die Eigenschaft hat zu verglimmen, wenn sie angezündet wird. Das Gas besteht, wie es die eudiometrischen Versuche dargethan haben, größtentheils aus freiem Wasserstoff und enthält nur wenig Kohlenstoff. Folgender Versuch macht dennoch die Anwesenheit des freien Methylen in diesem Gase sehr wahrscheinlich. Man leitet das Gas durch 3 Uförmige Röhren, welche unmittelbar über der Biegung auf einer Seite zu einer Kugel aufgeblasen sind. Die Kugeln der zwei ersten Röhren enthalten Alkohol und in dem Theile der Röhren über den Kugeln befindet sich mit Alkohol benetzte Baumwolle. Das dritte (letzte) Rohr enthält Wasser und mit Wasser befeuchtete Baumwolle. Das auf diese Weise von

den Jodmethylen- und Alkoholdämpfen befreite Gas wird in ein Brom enthaltendes Proberöhrchen geleitet. In diesem Röhrchen bemerkt man keine Jodausscheidung, das Gas geht meistentheils unabsorbirt fort; das Brom aber, wenn man es nach dem Versuche mit Aetzlauge behandelt, läßt einen Oeltropfen zurück, und dieses Oel besitzt den bekannten, dem Geruche der holländischen Flüssigkeit analogen Geruch.

Um Chlor- und Brommethylen darzustellen, liefs ich Chlor und Brom auf Jodmethylen einwirken. Wird Chlorgas zu Jodmethylen, das sich in einer Retorte unter Wasser befindet, geleitet, und die Retorte vorsichtig erhitzt, so sieht man eine sehr flüchtige Flüssigkeit in die Vorlage übergehen, während Jod in der Retorte krystallinisch abgeschieden wird. Die in der Vorlage gesammelte ölförmige Substanz, nachdem sie mit Chlorwasser und einigen Tropfen Kalilauge behandelt und über Chlorcalcium getrocknet war, ging während der Rectification bei 40 bis 41° über. Sie ist farblos, dichter als Wasser, aber weniger dicht als Jodmethylen, denn geschmolzenes Chlorcalcium sinkt in ihr zu Boden; sie hat einen penetranten, dem des Chloroforms sehr ähnlichen Geruch und erstarrt in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht. Diese Substanz ist eine mit dem gechlorten Chlor-methyl von Regnault isomere Verbindung $C_2H_2Cl_2$.

Bei der Analyse lieferten 0,2542 der Substanz 0,8450 Chlorsilber, was 82,21 pC. Chlor entspricht, während die Formel 83,52 fordert. Bei dem gefundenen Chlorgehalte ist eine andere, als die oben gegebene Formel, unzulässig; bei der kleinen Quantität, mit welcher ich arbeitete, war aber die Substanz natürlicher Weise nicht ganz rein.

Wird Jodmethylen mit Brom behandelt, so scheidet sich ebenfalls Jod aus, und man bekommt ohne Zweifel die entsprechende Bromverbindung $C_2H_2Br_2$.

Was den Siedepunkt der Chlorverbindung anbetrifft, so ist zu bemerken, daß der Siedepunkt des Chlormethylens, nach den Siedepunkten des Chloräthylens, Chlorpropylens und Chlorbutylens berechnet, ungefähr bei 65° sein müßte. Die Differenz zwischen den Siedepunkten des Chloräthylens und des Chloräthylidens von Wurtz beträgt ungefähr 25° ; danach muß das Chlormethyliden nahe bei 40° sieden. Es erscheint also nicht unwahrscheinlich, daß die von mir dargestellte Verbindung $C_2H_2Cl_2$ *Chlormethyliden* sei, und daß alle anderen mit ihr verwandten Körper nicht Methylene-, sondern Methylidenderivate vorstellen. Den Namen Methylene so lange beibehaltend, bis neue Analogieen uns zur Entscheidung der Frage bringen, halte ich für nothwendig, hier diese Beziehungen zu besprechen.

Kasan, 29. Mai 1859.

Einwirkung einiger zweiatomigen Haloïdverbindungen auf das oxalsaure Silberoxyd;

von *Nicolaus Golowkinsky*.

Die vorhergehenden Untersuchungen haben die Entstehung eines neuen Körpers, des Dioxymethylens, bei der Einwirkung des Jodmethylens auf das oxalsaure Silberoxyd dargethan. Ich dachte, daß es nicht ohne Interesse sein würde, die Einwirkung anderer dem Jodmethylene analoger Haloïdverbindungen auf das oxalsaure Silberoxyd zu studiren.

Nach den Versuchen von Wicke wirkt das Chlorobenzol auf das oxalsaure Silberoxyd so heftig ein, daß die