Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag zwischen 128 und 195° C. Hieraus scheint mir die Annahme, daß ich es mit einem Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid zu thun hatte völlig gerechtfertigt. Leider fehlte es mir an genügenden Mengen des Productes, um durch eine erfolgreiche Rectification desselben jene Annahme zur Gewißheit machen zu können. Doch bin ich durch diese Versuche zu der Ansicht über die Art der Zersetzung des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs durch Zinkäthyl, wie sie obige Gleichung ausdrückt, geführt worden.

Die Amylendisulfinsäure ist die erste bekannte zweibasische Säure, welche von der schwefligen Säure derivirt, und durch sie ist die durch die Theorie vorhergesehene Existenz solcher Säuren zur Thatsache geworden.

Schließlich muß ich noch eines Körpers Erwähnung thun, der sich als Nebenproduct bildet und möglicher Weise eine interessante Zusammensetzung hat. Es ist dieß ein gelblich gefärbtes Oel, schwerer als Wasser, leicht in Aether, schwer in Wasser löslich, von ungemein scharfem, an Campher erinnerndem Geruch. Dasselbe scheint unzersetzt destillirbar zu sein und enthält Schwefel; doch konnte ich wegen der geringen Menge, in der es entsteht, seine Zusammensetzung mit Sicherheit nicht feststellen.

LXIII. Versuche mit Phosgen und Phosgenäther; von Dr. Th. Wilm und Dr. G. Wischin.

Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden der Phosgenbereitung liefern zum Theil ein unreines chlorhaltiges Product, zum Theil ein an Kohlenoxyd reiches, also verdünntes Phosgen.

— Nach mehreren Versuchen ist es uns gelungen, ebenfalls durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte sehr reines, ganz chlorfreies und nur wenig überschüssiges Kohlenoxyd enthaltendes Phosgen in einem continuirlichen, leicht zu regulirenden Strome darzustellen und damit in gröfserem Mafsstabe zu experimentiren.

Auf den Boden eines grofsen, etwa 10 Liter fassenden Ballons von weifsem Glase, der mit einem dreifach durchbohrten Caoutchoucstopfen verschlossen ist, wird von einer Seite aus Oxalsäure entwickeltes, mit Kalilauge und Kalkmilch von Kohlensäure befreites und mit Schwefelsäure getrocknetes Kohlenoxydgas, von der anderen Seite getrocknetes Chlor, in annähernd gleich raschem Strome (man läfst das Kohlenoxydgas etwas rascher gehen) geleitet, wodurch eine vollständige Mischung beider Gase fast momentan erfolgt; eine in die dritte Bohrung des Stopfens gesteckte Glasröhre führt das Gasgemische auf den Boden eines zweiten gleich grofsen Ballons, der mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucstopfen versehen ist. Hier werden die noch unverbundenen Reste des Gasgemenges vereinigt, und in einen dritten Ballon, der auf gleiche Weise mit dem zweiten verbunden und mit doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, tritt reines, nur wenig Kohlenoxyd, keine Spur Chlor enthaltendes Phosgen. Man sieht leicht ein, dafs man es ganz in seiner Gewalt hat, durch Verstärkung oder Mäfsigung der Gasentwicklung, einen continuirlichen Strom Chlorkohlenoxydgases von beliebiger Geschwindigkeit zu erhalten. — Leitet man das Gas in gut gekühlten absoluten Alkohol, so kann man bei günstiger Witterung leicht 2 bis 3 Pfund Chlorkohlensäureäther in einem Tage darstellen. Ja selbst beim zerstreuten Tageslichte geht auf diese Weise die Verbindung von Kohlenoxyd und Chlor, wenn auch langsamer, so doch vollständig vor sich.

Wir denken, manchen Chemikern, welche die Absicht haben, synthetische Versuche mit Phosgen und Phosgenäther zu machen, einen Dienst zu erweisen, wenn wir sie von der Anstellung einer grossen Zahl von Versuchen in Kenntniss setzen, welche dieselben möglicherweise in der festen Erwartung auf Erfolg unternehmen, die leider negative Resultate ergaben.

Wir richteten des leichteren Experimentirens wegen unser Hauptaugenmerk auf den Chlorkohlensäureäther; doch scheiterten die meisten Versuche zum Theil an dem leichten Zerfallen des Aethers bei höherer Temperatur in Chloräthyl und Kohlensäure, sowie an der ausserordentlichen Neigung desselben, Kohlensäureäther zu bilden. Durch Erhitzen des Phosgenäthers mit Ameisensäure-, Essigsäure-, Bernsteinsäureäther konnte die Entstehung von Oxaläther, Malonsäureäther und die Bildung eines mit dem Aether der Carballylsäure homologen Aethers einer dreibasischen Säure nach folgenden Gleichungen erfolgen :

Amylwasserstoff, Benzol, Naphtalin mit Phosgenäther in verschlossenen Röhren erhitzt, konnten die Entstehung von Benzoëäther, Valeriansäureäther und des Aethers einer Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_7[\text{C}_2\text{O}_2]\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ veranlassen, gemäfs folgenden Gleichungen :

Bei allen diesen Versuchen zerfällt das Molecul des Phosgenäthers, wenn die Temperatur gegen 150° C. erreicht hat, in Chloräthyl und Kohlensäure :

ohne daß die Substanzen, welche damit zusammengebracht waren, afficirt werden.

Wir versuchten die Synthese der Oxalsäure noch auf anderen Wegen, nämlich durch Darstellung von Cyanameisensäureäther und Erhitzen desselben mit Kalilauge, dann durch Einwirkung von trockenem Natriumamalgam auf Phosgenäther, und hofften die Zersetzungen würden nach folgenden zwei Gleichungen statthaben :

Zwischen Phosgenäther und Cyankalium findet zwar Einwirkung statt, wahrscheinlich unter Bildung von Cyanameisensäureäther; doch war nach dem Kochen mit Kali in der Flüssigkeit keine Oxalsäure nachzuweisen. — Aller Wahrscheinlichkeit nach erfolgte Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Chlorkalium und Alkohol. — Merkwürdig ist die Einwirkung von Natrium auf Chlorkohlensäureäther; derselbe spaltet sich damit gerade auf in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther :

Aus demselben Grunde mißlingen höchst wahrscheinlich auch die Versuche, ein-, zwei- und dreibasische Säuren synthetisch darzustellen durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Phosgenäther und der Haloïdverbindungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholradicale, unter den durch folgende Gleichungen veranschaulichten Voraussetzungen :

Auch die Synthese der interessanten, von Wichelhaus in neuester Zeit aus Chlorpropionsäure mit trockenem Silberoxyd dargestellten Acetessigsäure wurde von uns durch Zusammenbringen von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther versucht; doch nimmt die Reaction einen anderen, als den erwarteten Verlauf, es entsteht Carbaminsäureäther, Aldehyd und Salzsäure:

Das Phenol, welches so leicht Substitutionen des nicht dem Hydroxyl angehörenden Wasserstoffatoms durch einwerthige Gruppen gestattet, lieferte, wie vorauszusehen war, mit Phosgenäther Salicylsäure neben viel Kohlensäurephenyläthyläther.

Trägt man in ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phosgenäther und Phenylsäure so viel Natrium in Stücken ein, als nöthig ist, um das Chlor des Chlorkohlensäureäthers an Natrium zu binden, so bildet sich unter heftiger Reaction und starker Erhitzung neben sehr viel Kohlensäurephenyläthyläther Salicylsäureäther. — Man kocht hernach die ganze Masse mit concentrirter Kalilauge, übersättigt mit Salzsäure, hebt die abgeschiedene, die Salicylsäure in Lösung haltende Phenylsäure ab, und schüttelt mit kohlensaurem Ammoniak. — Durch Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man die Salicylsäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften.

0,2845 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6365 Kohlensäure und 0,1140 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	60,9	61,0
H	4,3	4,5
O	—	—

Ein durch Eiswasser kalt gehaltenes Gemenge von Phosgenäther und Phenol mit Natrium behandelt, oder Natriumphenylat in der Kälte mit Chlorkohlensäureäther behandelt, liefern keine Salicylsäure.

Es mag hier der Versuch Erwähnung finden, Milchsäure durch Eintragen von Natrium in ein Gemenge von Alkohol und Phosgenäther synthetisch zu bilden. — Hierbei wird blofs das Wasserstoffatom des Hydroxyls im Alkohol unter Bildung des mit Milchsäureäther isomeren Kohlensäureäthers angegriffen, so wie überhaupt der Phosgenäther beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in Kohlensäureäther übergeführt wird, was bereits Butlerow gefunden hat *).

Mit grofser Leichtigkeit geschieht die Substitution von typischen Wasserstoffatomen in vom Ammoniak sich ableitenden organischen Verbindungen durch die einwerthige Gruppe $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ des Phosgenäthers.

Wir erwähnen hier blofs der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Harnstoff, welche uns zur Synthese des von Liebig und Wöhler auf ganz andere Weise dargestellten Allophansäureäthers führte.

Erhitzt man Harnstoff (1 Aeq.) mit Chlorkohlensäureäther (1 Aeq.) in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr, so erfolgt bald vollständige Zersetzung unter Bildung des Allophansäureäthers. — Den zu einem weifsen Krystallbrei erstarrten Inhalt des Kölbchens krystallisirt man aus grofsen Mengen kochenden Wassers um, und erhält diese Verbindung so leicht vollständig rein, welche dann in ihren Eigenschaften vollkommen mit der Beschreibung von Liebig und Wöhler übereinstimmt.

*) Zeitschrift für Chemie und Pharm. 1863, 489.

0,6023 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,8050 Kohlensäure und 0,3412 Wasser.

0,4207 Grm. gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas 0,0916 Stickstoff.

	berechnet	gefunden
C	36,4	36,4
H	6,0	6,2
N	21,2	21,7
O	—	—

Nach dieser Zersetzung ist der Allophansäureäther Harnstoff, worin ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe $[\text{C}_2\text{O}_2]\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ ersetzt ist *) :

Die schönen Synthesen Harnitz-Harnitzky's, einbasische fette Säuren aus Phosgen und den Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale zu bilden, führten uns zu dem naheliegenden Gedanken, in Chloriden ein- und zweibasischer Säuren durch successive Behandlung mit Chlorkohlenoxydgas noch ein oder zwei Wasserstoffatome durch die Gruppe $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}$ zu ersetzen und so die Chloride zwei- und dreibasischer Säuren zu gewinnen nach folgenden Gleichungen :

*) Ich halte diese Ansicht von der Zusammensetzungsweise des Allophansäureäthers nicht für richtig. Der Allophansäureäther ist nicht als ein Harnstoff, sondern als Carbaminsäureäther (Urethan) aufzufassen, welcher an Stelle des Amids Harnstoff minus 1 Atom Wasserstoff enthält, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken :

Allein nach den von uns darüber angestellten Versuchen scheint Phosgen auf diese Körper, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, keine Einwirkung auszuüben. — Acetylen wirkt weder im Sonnenlichte, noch wenn man es mit Phosgen durch erwärmte Ballons leitet, auf letzteres ein.

Zum Schlufs erwähnen wir noch eines Versuches, zur Synthese einer siliciumhaltigen Essigsäure mittelst Siliciumwasserstoff und Phosgen zu gelangen, ähnlich wie Harnitz-Harnitzky aus Sumpfgas und Phosgen Acetylchlorid erhalten hat.

Trotzdem wir das Siliciumwasserstoffgas genau nach der von Wöhler angegebenen Methode dargestellt hatten, konnten wir es nicht lange aufbewahren, ohne dafs es seine Selbstentzündlichkeit einbüfste. — Möglicherweise mag allein an diesem Umstand das Fehlschlagen der Reaction gelegen haben; jedenfalls glauben wir aber, dafs unter günstigeren Bedingungen und bei mehr Erfahrung im Experimentiren mit Siliciumwasserstoff es gelingen wird, die erwünschte Umsetzung im Sinne folgender Gleichungen zu erzielen :

LXIV. Ueber die Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlensäureäther;

von *Denselben*.

In der S. 150 ff. abgedruckten Arbeit über Versuche mit Phosgen und Phosgenäther erwähnten wir, dafs fast alle vom Ammoniak derivirenden Verbindungen leicht auf den Chlorkohlensäureäther einwirken. — Diefs hat sich auch beim Anilin bestätigt, welches wir, in der Hoffnung Anthranilsäure syn-