

XCVII. *Untersuchungen im Gebiet der organischen Chemie; von Hrn. J. Dumas.*(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 225.*)

Die früher in einer Abhandlung mit Hrn. Boullay aufgestellte Ansicht, daß der Zucker ein Kohlensäure-Aether sey, verbunden mit einer Betrachtung über die merkwürdige Zusammensetzung der Chlorkohlenoxydsäure (Chloroxycarbonsäure), welche vermuthen liefs, daß durch die Einwirkung dieser Säure auf Alkohol ein wenigstens ähnlicher Aether entstehen würde, wenn, während das Chlor mit dem Wasserstoff der Hälfte des im Alkohol enthaltenen Wassers zu Chlorwasserstoffsäure zusammenträte, das Kohlenoxyd sich mit den übrigen Bestandtheilen des Alkohols verbände, — war es, wie es scheint, was Hrn. Dumas zur Anstellung der nachfolgenden Versuche bewogen hat. Diese haben nun zwar in Betreff der Isolirung eines wirklichen Kohlensäureäthers die Hoffnungen des Verfassers nicht verwirklicht, dagegen aber zur Entdeckung eines neuen Aethers und einer andern eben so merkwürdigen Substanz geführt.

Chlorkohlenoxyd-Aether (Ether oxichlorocarbonique). Hr. Dumas bereitete 15 Liter Chlorkohlenoxydgas, und liefs in den Ballon, welcher sie enthielt, 30 Grammen absoluten Alkohol treten ¹⁾. Fast augenblick-

1) In Betreff der Bereitung dieses Gases bemerkt Hr. Dumas, daß Sonnenlicht nicht wesentlich dazu erforderlich sey (was übrigens auch schon J. Davy angiebt. *P.*), daß vielmehr ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Chlorgas schon im gewöhnlichen Tageslicht innerhalb 24 Stunden sich vollkommen entfärbt und in Chlorkohlenoxydgas verwandelt.

Da zu der Darstellung des neuen Aethers ein trockner luft-Poggendorff's Annal. Bd. XXXI.

lich erhitzte sich dieser stark, unter Annahme einer Bernsteinfarbe (John Davy, der Entdecker des Chlorkohlenoxydgases, spricht nicht von dieser Einwirkung). Er schüttelte den Ballon, und als nun die Reaction beendet schien, liefs er Luft eintreten, um das verschwundene Gas zu ersetzen. Nach einer Viertelstunde nahm er die Flüssigkeit aus dem Ballon und setzte ihr ein etwa gleiches Volum destillirten Wassers hinzu. Sogleich bildeten sich zwei Schichten, eine: schwer ölartig, ganz wie Oxaläther aussehend, und die andere: leicht, wässrig und stark mit freier Chlorwasserstoffsäure beladen.

Die ölige Flüssigkeit mit einem Stechheber herausgezogen und auf dem Sandbade über Chlorcalcium und Bleiglätte rectificirt, besafs alle Eigenschaften eines wahren Aethers. Allein dieser Aether enthielt sichtlich Chlor, denn er brannte mit grüner Flamme, und, nach seiner Verbrennung, fällte er Silberoxydlösung reichlich. Das Chlor, wiewohl es zum Theil in Chlorwasserstoff verwandelt worden, war also auch zum Theil in die Verbindung getreten.

Nur eine genaue Analyse konnte die problematische Natur dieser Verbindung enthüllen. Sie wurde auf die gewöhnliche Weise angestellt.

I. 0,469 Aether gaben 0,584 Kohlensäure und 0,216 Wasser. — II. 0,596 einer andern Portion gaben 0,717 geschmolzenes Chlorsilber. Der Aether wurde hiezu durch glühenden Kalk zersetzt; der Kalk blieb dabei fast weifs,

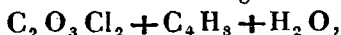
leerer Ballon erforderlich ist, und ein mit Siegelack befestigter Hahn wegen der VVeingeistdämpfe dabei nicht angewandt werden darf, so verfährt Hr. D. folgendermassen. Er nimmt eine Kautschukflasche, bindet den Hals derselben um den Hahn fest, schneidet in ihren Boden ein Loch, zieht sie nun straff über den Hals des ersten besten Ballons und schiebt, zur Befestigung des Ganzen, noch eine durchlöchernte Bleihülse darüber, welche den Hahn durchläfst. Diese Montirung läfst sich leicht aufsetzen und abnehmen. Die Bleihülse verhütet zugleich, dafs die Kautschukflasche beim Evacuiren des Ballons eingedrückt werde.

kaum dafs einige Stückchen sich grau färbten. Ueberdies entwickelte sich ein brennendes Gas in grosser Fülle. Der Kalk wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. — 0,386 Aether lieferten 0,478 Kohlensäure und 0,176 Wasser. — III. 0,533 einer dritten Portion Aether, mit Sorgfalt bereitet und auf dem Wasserbade über Aetzkalk rectificirt, gaben 0,231 Wasser und 0,667 Kohlensäure.

Die Resultate hiervon sind:

	I.	II.	III.	Rechnung.	
Kohlenstoff	34,4	34,2	34,2	33,6	C ₆ ⁽¹⁾
Wasserstoff	5,1	5,0	4,8	4,6	H ₁₀
Chlor		30,7		32	Cl ₂
Sauerstoff		30,1		29,4	O ₄ .

Hiernach ist diese Verbindung zu betrachten als:



als ein wahrhafter Aether von einer neuen und sehr merkwürdigen Art. In der That enthält dieser Aether weder Kohlensäure noch Chloroxycarbonsäure, sondern eine zwischen beiden stehende Säure. Bei der Chloroxycarbonsäure (Phosgensäure) ist die Hälfte des Sauerstoffs der Kohlensäure durch Chlor ersetzt ²⁾; hier dagegen ist blofs ein Viertel dieses Sauerstoffs durch Chlor vertreten.

Die neue in diesem Aether enthaltene Säure verdient so gut wie die Davy'sche den Namen Chloroxycarbonsäure, da sie, wie jene, Chlor, Kohle und Sauerstoff in solchen Verhältnissen einschliesst, dafs, wenn das Chlor durch Sauerstoff ersetzt würde, Kohlensäure entstünde. Wie das Davy'sche Gas ein Chlorid von Kohlenoxyd ist, wäre diese Säure ein Chlorid von Oxalsäure; da aber diese Namen sich schlecht zur Bezeichnung ihrer Verbindungen eignen, so hält Hr. D. es für besser die

1) C=76,437, wie immer in diesem Aufsatz.

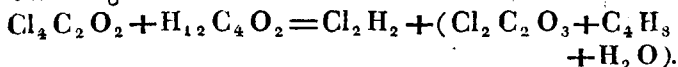
P.

2) Ihre Zusammensetzung ist nämlich C₂O₂Cl₄.

P.

neue Säure Oxychlorocarbonsäure zu nennen, für die Davy'sche aber den Namen Chloroxycarbonsäure beizubehalten, so daß die Aufeinanderfolge der Worte Chlor und Oxygen das Vorwalten dieses oder jenes Stoffes andeuten würde.

Die Entstehung des neuen Aethers ist übrigens die: daß 4 Volume Chloroxycarbonsäure auf 4 Volume Alkohol wirken, die Hälfte des in diesen enthaltenen Wassers zersetzen und dadurch 4 Volume Chlorwasserstoffsäure und den neuen Aether bilden, wie es folgende Gleichung verdeutlicht:



Dieser Aether ist sehr flüssig, farblos und ohne Wirkung auf Lackmus. Er kocht unter 0^m,773 Luftdruck bei 94° C. und hat bei 15° C. die Dichte 1,133. Er brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch ist sehr angenehm, wenn man ihn mit vieler Luft gemengt aufschnaubt; der Dampf für sich ist aber erstickend und im hohen Grade zu Thränen reizend.

Die Dichte des Dampfes, von Hrn. D. nach seiner Methode bestimmt, ergab sich = 3,82. Folgendes waren die Resultate des Versuchs:

Gewichtsüberschuß des dampfvollen über den luftvollen Ballon: 0,267; — Temperatur der Luft 14° C.; — Barometer 0,773; — Temperatur des Dampfes 133° C.; — Räumlichkeit des Ballons 160 C. C.; — Beim Dampf gebliebene Luft 21 C. C.; — Temperatur dieser Luft, über Wasser gemessen, 10° C.; — Gewicht eines Liter Dampfes = 4,967; Dichte des Dampfes = 3,823.

Nach der obigen Analyse würde man für diese Dichte haben:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6 & \text{H}_{10} & \text{O}_4 & \text{Cl}_2 & & & \\ 5,059 & + 0,0688 & + 4,410 & + 4,880 & = & 15,037 & = 4 \times 3,759. \end{array}$$

Was zugleich mit dem Versuch und mit der Dampfbildung anderer Aetherarten übereinstimmt.

Mit warmen Wasser in Berührung gebracht, wird er stark sauer, ohne Zweifel durch eine analoge Reaction, wie sie andere zusammengesetzte Aetherarten zeigen. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn. Es entweichen bald, besonders bei geringer Erwärmung, reichlich Chlorwasserstoffdämpfe, und, wenn man mit dem Erhitzen fortfährt, schwärzt sich die Säure, unter Ausstossung eines brennbaren Gases.

Urethan. Bringt man den neuen Aether mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Berührung, so entsteht eine so heftige Reaction, daß die Mischung in's Kochen kommt und zuweilen eine Art von Verpuffung verursacht. Ist das Ammoniak in Ueberschuß, so verschwindet der Aether gänzlich; es bilden sich chlorwasserstoffsäures Ammoniak und eine neue Substanz von interessanten Eigenschaften.

Um diese zu erhalten dampft man das Product der Reaction im Vacuo bis zur vollständigen Trockne ab, thut den Rückstand in eine recht trockne Retorte und destillirt ihn in einem erhitzten Oelbade. Die neue Substanz geht als eine farblose Flüssigkeit über und erstarrt zu einer blättrigen, wallrathähnlichen Masse. Trübt die wäßrige Lösung dieser Substanz Silberlösung, so wiederholt man die Destillation bei mäßiger Temperatur, wodurch man dann ein reines Product bekommt.

Diese neue Substanz ist weiß, unter 100° C. schmelzbar, flüchtig und gegen 108° ohne Veränderung destillirbar, wenn sie trocken ist; ist sie aber feucht, so wird dabei ein Theil zersetzt, unter reichlicher Entbindung von Ammoniakgas. Sie ist sehr löslich im Wasser, kalten wie warmen, eine neutrale Lösung gebend, die Silbersalze nicht fällt. Sie löst sich auch sehr gut in Alkohol, selbst wasserfreiem.

Das Krystallisationsbestreben dieser Substanz ist so groß, daß einige Tropfen ihrer Auflösung bei freiwilligem Verdunsten immer lange und dünne, vollkommen

durchsichtige Krystalle geben. Ihre Gröfse und Nettigkeit sind von der Art, dafs Hr. D. keine Substanz bekannt ist, die eine ähnliche Neigung zum Krystallisiren besäße. Diese Krystalle schienen ihm wasserfrei zu seyn; sie bildeten sich gleich gut in wäfsrigen und alkoholischen Lösungen, wie auch in der geschmolzenen Masse, selbst wenn man sie ziemlich schnell erkalten läfst.

Die Analyse dieses neuen Products gab folgende Resultate:

I. 0,491 Substanz, durch Krystallisation gereinigt, gaben 0,698 Kohlensäure und 0,351 Wasser. — 0,100 Substanz gaben 13,5 C. C. feuchtes Stickgas bei 12° und 0^m,763.

II. 0,494 derselben Substanz lieferten 0,705 Kohlensäure und 0,352 Wasser. — 0,200 Substanz gaben 27 C. C. feuchtes Stickgas bei 13° und 0^m,754.

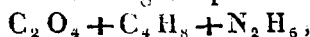
Die zerlegte Substanz trübte Silbersalze, indess so schwach, dafs sie nur von der Beimengung einiger Hundertel Salmiak herrühren konnte. Um indess der Unwesentlichkeit des Chlorgehalts ganz sicher zu seyn, wurde eine Portion der Substanz zerlegt, die durch wiederholte Sublimation ganz von der Reaction auf Silbersalze befreit worden war.

III. 0,497 dieser Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,358 Wasser. — 0,305 derselben Substanz lieferten 39 C. C. feuchtes Stickgas bei 11° und 0^m,772.

Aus diesen Resultaten geht folgende Zusammensetzung hervor:

	I.	II.	III.	Rechnung.	
Kohle	39,3	39,5	40,5	40,8	C ₃
Wasserstoff	7,9	7,9	7,9	7,7	H ₇
Stickstoff	16,0	15,9	15,6	15,7	N
Sauerstoff			36,0	35,8	O ₂

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



d. h. einem wasserfreien Bicarbonat von Kohlenwasserstoff und Ammoniak

Man könnte die neue Substanz auch als trocknes milchsaures Ammoniak ansehen; allein sie unterscheidet sich wesentlich von diesem dadurch, daß sie erstlich gar nicht die Reactionen eines milchsauren Salzes besitzt, und zweitens, daß sie rasch und leicht krystallisirt, während das milchsaure Ammoniak im Vacuo über Schwefelsäure immer Syrupsconsistenz behält und durchaus nicht krystallisirt ¹⁾.

Endlich kann man sie auch als eine Verbindung gleicher Atome von Kohlensäure-Aether und Harnstoff (*Urée*), als $(\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}) + (\text{CO} + \text{N}_2\text{H}_4)$ betrachten, und in Anspielung darauf belegte Hr. Dumas die neue Substanz mit dem Namen *Urethan*.

Was die Dichte des *Urethandampfs* betrifft, so gab ein in dieser Beziehung angestellter Versuch folgende Resultate:

Temperatur des Dampfs = 198° ; Gewichtsüberschuß des dampfvollen über den luftvollen Ballon = 0,178; Räumlichkeit des Ballons = 191 C. C.; zurückgebliebene Luft bei 13° C. = 17,6 C. C.; Barometer = 0,770 Met.; Temperatur der Luft = 16° ; Gewicht eines Liters vom Dampf = 4,08 Grm.; Dichte desselben = 3,14.

Die Rechnung giebt:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6 & & \text{N}_2 & & \text{H}_{14} & & \text{O}_4 \\ 5,0592 & + & 1,9534 & + & 0,9632 & + & 4,4104 = 12,3862 = 4 \times 3,096. \end{array}$$

Oxaläther. Die Widersprüche, welche sich gegen den Satz seiner Aethertheorie erhoben, daß der Doppelt-

1) Der Vergleich mit dem milchsauren Ammoniak ist auch wohl unpassend, da die Milchsäure, nach Pelouze's und J. Gay-Lussac's Angaben, nur für sich im sublimirten Zustande die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ besitzt, in ihren Salzen aber immer noch ein Atom Wasser aufnimmt, also eine Verbindung von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ist.

Kohlenwasserstoff eine dem Ammoniak zu vergleichende Salzbase sey, haben Hrn. Dumas veranlaßt, eine neue Arbeit mit dem Oxaläther vorzunehmen, als dem Körper, bei welchem sich der Streit am leichtesten entscheiden lasse. Man kann diese Arbeit, von der wir hier einen Auszug mittheilen wollen, in drei Theile zerfallen.

Den ersten bildet eine neue Analyse zur Bestätigung der früher angegebenen Zusammensetzung des Oxaläthers. 0,971 desselben verbrennt, gaben 1,735 Kohlensäure und 0,605 Wasser. Darnach besitzt dieser Aether die Zusammensetzung:

	Versuch.	Rechnung.
Kohlenstoff	49,4	49,7 C ₆
Wasserstoff	6,8	6,5 H ₁₀
Sauerstoff	43,8	43,8 C ₄

entsprechend der Formel $C_2O_3 + (C_4H_8 + H_2O)$, alles in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten.

Der zweite Theil besteht in der Thatsache, daß sich bei Behandlung des Oxaläthers mit Ammoniakflüssigkeit *Oxamid* bildet, indem der Oxaläther ($C_2O_3 + C_4H_8 + H_2O$) mit dem Ammoniak (N_2H_6) zu Alkohol ($C_4H_8 + H_4O_2$) und Oxamid ($C_2O_2N_2H_4$) zerfällt. Da dieselbe Thatsache bereits von Prof. Liebig beobachtet worden ist (S. 331 dieses Bandes), so kann sie hier ohne Schaden übergangen werden. Wir wollen nur bemerken, daß Hr. D. das auf diesem Wege bereitete Oxamid zwei Mal analysirt und wirklich entsprechend der Formel $C_2O_2N_2H_4$ zusammengesetzt gefunden hat.

Der dritte Theil betrifft endlich das Product, welches durch Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf den Oxaläther entsteht. Früher (Annal. Bd. XII S. 450) fand Hr. D., dieß sey oxalweinsaures Ammoniak, d. h. ein neutrales und wasserfreies oxalsaures Doppelsalz von Doppelt-Kohlenwasserstoff und Ammoniak. Zu demselben Resultat ist er auch durch seine neuen Versuche ge-

kommen, nur nennt er es jetzt *Oxamethan*, wegen seiner Analogie mit dem *Urethan*.

Er bereitete es, indem er in Oxaläther, der sich in einer tubulirten Retorte befand, so lange trocknes Ammoniakgas leitete, bis, nach mäßiger Erwärmung, alles fest geworden war. 100 Aether gaben dabei 76 bis 77 Oxamethan, während dieselbe Quantität nur 60 Oxamid gegeben haben würde. Die feste Substanz, zwischen mehreren Bogen Josephspapier ausgepresst, stellte glänzende, fettig aussehende Blättchen dar, ganz wie es in der früheren Abhandlung beschrieben worden. Sie löste sich im heißen Alkohol und krystallisirte daraus in noch glänzenderen, seidenartigen Lamellen. Vom Alkohol wird sie auch nicht zersetzt, wohl aber vom heißen Wasser, denn die Lösung ist sauer, wie Hr. D. vermuthet, durch Bildung von Alkohol und doppelttoxalsäures Ammoniak. Sie schmilzt unterhalb 100° , verflüchtigt sich aber erst über 220° und sublimirt dabei zu schönen strahlenförmigen Lamellen.

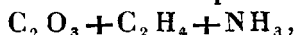
I. 0,5 Oxamethan gaben 0,722 Kohlensäure und 0,267 Wasser. — 0,3 Oxamethan lieferten bei 10° und 0,76 an gesättigt feuchtem Stickgas 32 C. C.

II. 0,6, eines mit Alkohol umkrystallisirten Oxamethans gaben 0,75 Kohlensäure und 0,273 Wasser. — 0,5 desselben Oxamethans lieferten 49 C. C. feuchtes Stickgas bei 13° und 0,769.

Darnach ist die Zusammensetzung:

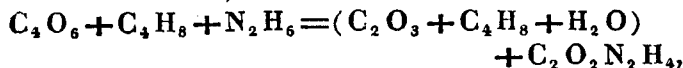
	I.	II.	Rechnung.
Kohlenstoff	39,95	41,50	41,4 C ₄
Wasserstoff	5,92	6,06	5,9 H ₇
Stickstoff	12,88	11,81	11,9 N
Sauerstoff	41,25	40,63	40,8 O ₃ .

Das berechnete Resultat entspricht der Formel:

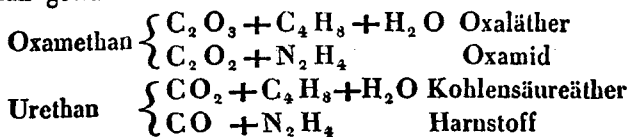


nach welcher das Oxamethan ein neutrales oxalsäures Doppelsalz von Koblenwasserstoff und Ammoniak ist. Man

kann es aber auch ansehen als eine Verbindung von Oxaläther und Oxamid, denn:



und dieser Beziehung wegen hat Hr. D. den Namen Oxamethan gewählt. Es ist nämlich:



Es ist klar, sagt Hr. D., dafs wenn man H_2O in das zweite Glied versetzt, man wasserfreie Salze von Kohlenwasserstoff und Ammoniak erhält, und darin eben sieht er eine Bestätigung seiner früheren Ansicht, nach der er auch jetzt alle oxydirten Basen und ternären Radicale in der organischen Chemie verwirft.

XCVIII. *Untersuchung über die Wirkung des Chlors auf den Alkohol; von Hrn. Dumas.*

(*L'Institut*, No. 46 et 47.)

In einer meiner letzten Abhandlungen (der vorübergehenden) bin ich, wie ich es angekündigt, auf die Frage über die Aetherarten zurückgekommen, und ich habe die Argumente um einige vermehrt, die uns (d. h. Hr. Dumas und Boullay) bestimmten über diese Körper eine Theorie bekannt zu machen, welche so viele Einwürfe erfahren hat, dafs man sich wundern mufs, wie sie so lebhaften und wiederholten Angriffen widerstehen konnte. Es würde zu weitläufig seyn, die Geschichte dieses Zweiges der Wissenschaft mit all den Einzelheiten vorzutragen, die nöthig wären, wollte man die Verdienste eines Jeden anführen. Ich begnüge mich daher, hier nur die nachein-