

Organische Chemie.

I.

Ueber einen neuen Alkohol und seine Verbindungen.

Auszug aus einer Abhandlung

von

J. DUMAS und E. PÉLIGOT. *)

(L'Institut, 2. année, No. 78, 79 und 80.)

Der Holzgeist findet sich in dem wässerigen Theile der Destillationsproducte des Holzes aufgelöst; dieser wird decantirt um den unauflösten Theer davon zu trennen, und in Fabriken der Destillation unterworfen, um daraus, wenigstens zum Theil, den aufgelösten Theer zu gewinnen; in den zuerst übergegangenen Destillationsproducten muss man den Holzgeist aufsuchen.

Man sammelt also die ersten 10 Litres, von jedem Hectolitre der zu destillirenden Flüssigkeit, und rectificirt dieses rohe Product zu wiederholten Malen, wie wenn es sich darum handelte, Spiritus zu concentriren. Um die Operation abzukürzen, kann man sogleich bei der ersten Rectification gebrannten Kalk in die Destillirblase einbringen, welcher das Wasser an sich zieht, ohne den Holzgeist zu verändern. Man gelangt auch jedenfalls nur zu einer absoluten Rectification des Holzgeistes, wenn man dieses Mittel anwendet.

Das rohe Product, so wie man es sich aus den Holzeessig-Fabriken verschaffen kann, ohne den Gang der Arbeit zu stö-

*) Eine kurze Notiz über diesen Gegenstand wurde bereits Bd. 3. dieses Journ. S. 162 mitgetheilt.

Journ. f. prakt. Chemie. III. 7.

370 Dumas u. Péligot, über einen neuen

ren, enthält flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine Substanz, die sich mit grosser Leichtigkeit an der Luft braun färbt; durch gehöriges Rectificiren über gebranntem Kalk verschwinden alle diese Substanzen. Bei der ersten Rectification erstaunt man über die grosse Menge Ammoniak, welches sich entwikkelt in dem Augenblicke, wo man Kalk zusetzt.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich an der Luft nicht färbt, wenn er sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen lässt ohne es zu trüben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag giebt und gar keine Wirkung auf die Reactionspapiere äussert. Zeigt er alle diese Charaktere, so könnte er nur noch Wasser enthalten, von welchem man ihn mittelst Kalk befreit.

Da der Siedepunkt des Holzgeistes sehr niedrig ist, so lassen sich alle Rectificationen bequem im Wasserbade vornehmen, und man siehet daher leicht ein, dass durch bloßes Destilliren man ihn vom grössten Theile seiner Beimischungen befreien kann; er hält nur etwas Wasser zurück, was ihm nur mittelst gebrannten Kalkes entzogen werden kann.

Offenbar eignet sich der Destillationsapparat von Cellier-Blumenthal sehr vorthellhaft zu diesem Behufe. Besitzt man denselben nicht, so lässt sich aber eben so gut ein reines Product bei Anwendung einer gewöhnlichen Destillirblase anwenden. Die Folge wird lehren, ob der Holzgeist eine technische Berücksichtigung verdient, und ob es der Mühe werth ist, sich zu seiner Rectification die nöthigen Apparate besonders anzuschaffen, wie man es für die Destillation des Weines thut.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdanken wir Philipps Taylor; er fand denselben im Jahre 1812; er veröffentlichte aber seine Beobachtungen erst im Jahre 1822 und zwar nur gelegentlich in einem Briefe an die Redaction des *Philosophical Journal*.

Methylen.

Man hat den Namen *Methylen* einem hypothetischen Radical gegeben, dessen Annahme man nicht vermeiden kann, wenn man alle Verbindungen, welche sogleich beschrieben werden sollen, in einer gemeinschaftlichen Theorie vereinigen will. Dieses Radical ist ein Kohlenwasserstoff, und

zwar er der einfachste von allen; denn er enthält ein Volumen von jedem Element; er bestehet also aus:

4 Atomen Kohlenstoff . . .	153,05	oder	85,95
4 - Wasserstoff . . .	25,00		14,05
	<u>178,05</u>		<u>100,00.</u>

Das Methylen, der Doppeltkohlenwasserstoff, und der Faraday'sche Kohlenwasserstoff waren also drei isomerische*) Körper, in welchen die Atomenanzahl der Elemente sich immer verdoppelt; der erste ist $C_4 H_4$, der zweite $C_2 H_2$, und der dritte $C_4 H_4$.

Methylenbihydrat oder Holzgeist.

Der Holzgeist ist ein sehr leichtflüssiges, farbeloses Liquidum, von eigenthümlichem Geruch, der zugleich alkoholisch, aromatisch und auch essigätherartig ist. Er verbrennt mit einer dem brennenden Alkohol ähnlichen Flamme; er kocht bei $66^{\circ},5$, bei 0,761 Barom. Spec. Gew. bei $20^{\circ} C. = 0,798$. Wenn er fast rein ist, lässt er sich selbst im Wasserbade sehr schwierig destilliren, wegen der unaufhörlichen Stösse, welche die Flüssigkeit erleidet, sie mag sich nun allein oder mit gebranntem Kalk gemengt, in der Retorte befinden. Die Rectification von reinem Holzgeist ist desshalb fast unausführbar, wenn man nicht in die Retorte 30 bis 40 Grammen Quecksilber bringt. Letzteres regulirt die Vertheilung der Wärme, wodurch also die Stösse aufhören und dann geschieht das Kochen gleichförmig und die Destillation kann leicht vor sich gehen. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist $= 1,120$.

Aus den Analysen dieses Körpers ergibt sich folgende Formel:

4 Atome Kohlenstoff . . .	153,05	oder	37,97
8 - Wasserstoff . . .	50,00		12,40
2 - Sauerstoff . . .	200,00		49,63
	<u>403,05</u>		<u>100,00.</u>

Das specifische Gewicht des Dampfes des Holzgeistes stimmt mit dieser Formel. Also jedes Volumen Holzgeist enthält ein Volumen Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff.

Bezeichnen wir den Holzgeist als Methylenbihydrat, so ent-

*) Polymerisch nach Berzelius.

372 Dumas u. Péligot, über einen neuen

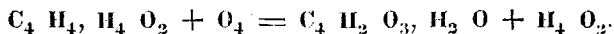
hält er 1 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Methylen auf 1 einziges Vol. verdichtet, oder:

1 Atom Methylen,
2 Atome Wasser.

Der Holzgeist lässt sich an der Luft aufbewahren, z. B. in einer schlecht verschlossenen Flasche, ohne eine Veränderung zu erleiden. Bringt man aber Holzgeistdämpfe, atmosphärische Luft und fein zertheiltes Platin, sogenanntes *Platin-schwarz*, mit einander in Berührung, so entwickelt sich sehr viel Hitze, und Ameisensäure wird gebildet. Bekanntlich bildet Alkohol, auf diese Weise behandelt, Essigsäure.

Um diesen Versuch mit Leichtigkeit auszuführen, bringe man eine oben offene Glocke auf einen breiten Teller, worauf sich destillirtes Wasser befindet. Man vertheilt alsdann 15 bis 20 Gr. Platinschwarz in einige Schälchen, bringt den Holzgeist in einen Glascylinder und stellt das Ganze unter die Glocke. Bald verbreiten sich Dämpfe von Holzgeist in der Glocke, und die Einwirkung geschieht in dem Maasse, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Berührung kommt. Eine grosse Menge von Dämpfen verdichten sich an den Wänden der Gloke, und tröpfeln in das Wasser, welches dadurch bald eine saure Reaction zeigt. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass der Holzgeist dieser Oxydation viel besser widersteht, als der Alkohol. Erneuert man den Holzgeist jedesmal, wenn es nöthig ist, so erhält man nach Verlauf von einigen Tagen eine Flüssigkeit, welche sauer genug ist, um in derselben mit Leichtigkeit die Gegenwart von Ameisensäure erkennen zu können.

Jetzt wissen wir mit Bestimmtheit dass sich der Alkohol unter den besagten Umständen in Essigsäure verwandelt, denn er bildet, vermöge seines Wasserstoffs, eine gewisse Menge Wasser und bindet eine dem angegebenen Wasserstoffe entsprechende Menge Sauerstoff; dieselbe Theorie lässt sich auf die Verwandlung des Holzgeistes in Ameisensäure anwenden, denn verliert der Holzgeist bei dieser Einwirkung seinen ganzen Gehalt von Wasserstoff, so findet sich der Sauerstoff, welcher denselben ersetzen muss, in solchem Verhältnisse, dass das Methylenbihydrat genau in Ameisensäurehydrat verwandelt wird, wie aus der folgenden Formel zu erschen ist:



Der Holzgeist verliert also 4 Vol. Wasserstoff, und bindet 2 Vol. Sauerstoff, was mit der Theorie der Substitutionen übereinstimmt.

Wird der Holzgeist, statt der langsamen Einwirkung der Luft und des Platinschwarzes ausgesetzt zu werden, auf letzteres tropfenweise gegossen, so fängt dieses bald an zu glühen, wie wenn diess mit gewöhnlichem Alkohol geschieht. In diesem Falle verbrennt der Holzgeist, und bildet eine grosse Menge von Kohlensäure. Das Platinschwarz ist hier nur ein bloßes Agens, das die Verbrennung der Körper bewerkstelligt, und die Producte sind denen ähnlich, welche der Holzgeist giebt, wenn er an der Luft auf irgend eine Weise entzündet wird.

Chlor wirkt weniger energisch auf Holzgeist als auf Alkohol. Giesst man also Holzgeist in eine mit trockenem Chlorgase gefüllte Flasche, so entwickelt sich keine, oder nur kaum merkliche Wärme, und die Einwirkung geschieht nur langsam, selbst unter Einfluss der Sonnenstrahlen.

Lässt man das Chlorgas im Schatten auf Holzgeist einwirken, unter gelinder Erwärmung der Flüssigkeit, so geschieht die Einwirkung noch schwierig und langsam. Damit die Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufhöre, muss man die Substanz einigemal in einer Chloratmosphäre destilliren.

Diese Wirkung des Chlors kann zur Bildung zweier flüssiger Körper Veranlassung geben, welche sich durch ihre Flüchtigkeit sehr von einander unterscheiden; der eine, der am wenigsten flüchtig ist, verbindet sich mit Ammoniak, und bildet einen krystallisirbaren Körper.

Destillirt man eine Lösung von Chlorkalk mit Holzgeist, so erhält man gewöhnliches Chloroform. Der Versuch gelingt eben so leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löst ein Pfund guten Chlorkalk in Wasser auf, decantirt die Flüssigkeit sorgfältig, bringt sie mit einer Unze Holzgeist in eine Retorte und erhitzt. Bald zeigt sich eine Einwirkung und in der Vorlage erhält man eine ölartige Flüssigkeit, nämlich nur reines Chloroform. Durch Decantiren wird es vom überstehenden Wasser befreit; dann wird es eine Zeit lang mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und über fein zerriebenem kaustischen Baryt rectificirt.

374 Dumas u. Péligot, über einen neuen

Eine ganz eigene Wirkung üben die Säuren auf den Holzgeist aus; wir werden sie im Detail in den folgenden Artikeln vornehmen. Die Wirkung der oxydirenden Säuren, wie der Salpetersäure, auf den Holzgeist, ist im Vergleiche mit der, welche sie auf den Alkohol ausüben, sehr gering. Man kann ein Gemenge von Holzgeist und Salpetersäure (wie sie im Handel vorkommt) mit einander destilliren, ohne dass eine Einwirkung Statt findet, wenn nicht am Ende der Destillation. Reine Salpetersäure äussert, bei Unterstützung von Wärme, eine sehr lebhaft wirkung. Es bildet sich eine Menge salpeteriger Dämpfe und Ameisensäure.

Der Holzgeist löst Kali und Natron auf; die Auflösungen verhalten sich wie die mit Alkohol, sie färben sich an der Luft.

Die Einwirkung des Baryts ist ganz eigen; ist der Holzgeist so concentrirt als möglich, so erhitzt er sich stark, wenn man ihn mit dieser Basis in Berührung bringt; er löst dieselbe auf, und bleibt grösstentheils mit ihr verbunden. Derjenige Antheil, welcher im Wasserbade überdestillirt, besitzt weder den Geruch noch die Zusammensetzung des Holzgeistes.

Bringt man Auflösungen von Kali in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so bildet sich ein Product, das dem von Zeise unter dem Namen hydroxanthogensaures Kali beschriebenen Körper ähnlich ist.

Der Holzgeist wirkt als Auflösungsmittel auf die Salze, ungefähr wie der Alkohol; er fällt die schwefelsauren Salze aus ihrer wässerigen Auflösung.

Behandelt man diesen Körper nach Art des Alkohols, um Knallsilber zu bereiten, so erhält man wirklich welches, aber weniger als mit Alkohol und ohne lebhaft wirkung.

Der Holzgeist löst die Harze gut auf, und da er weniger flüchtig als Alkohol ist, so ist seine Anwendung bei der Firnissbereitung ganz am rechten Orte. Ohne Zweifel wird er einst ganz die Stelle des Alkohols zu diesem technischen Behufe an solchen Orten vertreten, wo der Preis des Alkohols zu hoch steht.

Als Auflösungsmittel für solche Körper, welche sehr wasserstoffreiche Substanzen zu ihrer Auflösung bedürfen, eignet sich der Holzgeist nicht so gut als der Alkohol; dagegen ist er

vorteilhafter zur Auflösung von sauerstoffreichen Körpern. Spricht man also von Wasser, Holzgeist, Alkohol, Aether, so kann man sich einen genauen Begriff von dem Range und der Tendenz dieser Körper als Auflösungsmittel machen. Man sieht, dass der Holzgeist sich mit Vortheil bei der Analyse der organischen Körper anwenden lässt.

Methylenhydrat.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, so zeigen sich Erscheinungen, welche denen bei der Destillation eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure ganz ähnlich sind. Das Gemenge bräunt sich etwas und wird am Ende schwarz, es blähet sich aber nicht so leicht auf als diess mit gewöhnlichem Alkohol geschieht.

Von dem Anfange, wo die Masse aufbraust, bis dass die Einwirkung aufhört, entwickeln sich Gase in Menge. Man erkennt leicht die Gegenwart von Kohlensäure und schwefeliger Säure in denselben. Um diese beiden wegzuschaffen, lässt man die Gase vier und zwanzig Stunden lang mit Stückchen von kaustischem Kali in Berührung stehen. Nach Verlaufe dieser Zeit bleibt ein Gas zurück, das nicht mehr sauer ist, sich in Wasser vollständig löst, einen ätherartigen Geruch besitzt und mit einer dem Alkohol ähnlichen Flamme verbrennt. Dieses Gas, das wir mit dem Namen *Methylenhydrat* belegt haben, ist in Beziehung auf den Holzgeist, was der gewöhnliche Aether für den Alkohol ist, d. h. das Methylenbihydrat hat die Hälfte seines Wassergehaltes verloren, um das hydratische Gas zu bilden, auf dieselbe Art wie der Alkohol die Hälfte seines Wassers verliert, um gewöhnlichen Aether zu bilden.

Den Resultaten der Analysen zufolge muss man annehmen, dass das Methylenhydrat besteht aus:

2 Vol. Kohlenstoff . . .	0,8432
2 - Wasserstoff . . .	0,1376
1 - Wasserdampf . . .	0,6200
	<hr/> 1,6008.

Dieser Körper zeigt eines der merkwürdigsten Beispiele von Isomerie, denn er besitzt genau dieselbe Zusammensetzung

376 Dumas u. Péligot, über einen neuen

als der Alkohol und dasselbe specifische Gewicht, als der Alkoholdampf.

Die Anzahl und die Condensation der Atome sind in diesen beiden Körpern ganz dieselben, die Anordnung dieser Atome kann aber nicht dieselbe sein, da man eine so grosse Verschiedenheit in ihren Eigenschaften bemerkt.

Aus der Theorie der Substitutionen lässt sich diese Verschiedenheit ganz gut erklären. In der That enthält jeder dieser Körper ein Volumen Wasserdampf; aber der Wasserstoff und der Kohlenstoff, welche 1 Vol. doppelten Kohlenwasserstoff im gewöhnlichen Alkohol bilden, repräsentiren 2 Vol. eines andern Kohlenwasserstoffs in der neuen Gasart, nämlich, 2 Vol. Methylen.

Offenbar bieten der Alkohol und das Methylenhydrat eine sehr gute Gelegenheit dar, um vergleichungsweise zwei gleich zusammengesetzte in ihren Eigenschaften ganz verschiedene Körper zu studiren. Diese beiden Körper lassen sich in grossen Mengen rein darstellen, und können in Beziehung auf optische oder calorimetrische Versuche leicht gehandhabt werden.

Betrachten wir das Methylenhydrat unter diesem Gesichtspunkte, so finden wir es zusammengesetzt aus:

4 Atomen Kohlenstoff . . .	153,05	oder	32,68
6 - Wasserstoff . . .	37,50	-	12,90
1 - Sauerstoff . . .	<u>100,00</u>	-	<u>34,42</u>
	290,55		100,00.
1 Atom Methylen . . .	178,05	oder	61,28
2 - Wasser . . .	<u>112,50</u>	-	<u>38,72</u>
	290,55		100,00.

Endlich enthält jedes Vol. von diesem Gase 2 Vol. Methylen auf 1 Vol. Wasserdampf.

Das Methylenhydrat ist ein farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, das mit blasser Flamme brennt, gerade wie der Alkohol; bei 16° erkaltet wird es nicht flüssig. Das Wasser löst ungefähr, bei 18°, das 37fache seines Volumens davon auf, erlangt einen ätherartigen Geruch, und einen Geschmack nach Pfeffer. Alkohol löst noch mehr auf; ebenso Holzgeist. Schwefelsäure löst davon eine grosse Menge auf, giebt es aber wieder ab, wenn sie mit Wasser verdünnt wird.

Lässt man Methylenhydrat auf Wasserstoffsäuren einwir-

ken, so bilden sich neue Producte, ganz analog dem Hydrochloräther, Hydriodaether u. s. w. Nach der obigen Annahme befindet sich in diesen Körpern immer 1 Volumen Säure auf 1 Vol. Methylen, so dass das Wasser im Methylenbihydrat sich abscheidet und während der Einwirkung frei wird.

Wenn wir diese Art von Verbindungen betrachten, so sehen wir leicht die Nothwendigkeit eines Radicals ein, gerade wie diess schon früher angenommen worden ist. In der That, bleibt in diesen Verbindungen nur Kohlenstoff und Wasserstoff zurück, so dass, wenn man ihre Bildung verstehen will, man genöthigt ist, das Dasein dieses Radicals oder irgend eines analogen Kohlenwasserstoffs anzunehmen. Weiter unten werden wir die Gründe auseinander setzen, die uns bewogen, die schon früher angeführte Hypothese anzunehmen, welche wir wegen der Nothwendigkeit, alle Thatsachen bequem und verständlich zu ordnen, gewählt haben, obgleich sie nicht vom Anfange an im Stande war, alle unsere Versuche mit Sicherheit zu leiten.

Chlorwasserstoffsäures Methylen.

Das chlorwasserstoffsäure Methylen entspricht dem Chlorwasserstoffäther, aber es wird nicht ganz auf dieselbe Weise dargestellt. Die bequemste Darstellungsmethode desselben besteht darin, ein Gemenge von 2 Th. Seesalz, 1 Th. Holzgeist und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen. Bei gelinder Wärme erhält man ein Gas, das über Wasser aufgesammelt werden kann und reines chlorwasserstoffsäures Methylen ist. Das Wasser nimmt die Dämpfe der verschiedenen zufälligen Producte auf, welche sich entwickeln können; diese können sein Holzgeist, Methylenhydrat und Schwefelsäure.

Versucht man dieses Gas zu verdichten, so erhält man bei — 180 keine Spur von flüssigem Product; wahrscheinlich lässt es sich erst bei einer noch niedrigeren Temperatur flüssig machen.

Das chlorwasserstoffsäure Methylen ist ein farbloses Gas, riecht nach Aether und besitzt einen zuckerartigen Geschmack. Es verbrennt mit weisser, grünrandiger Flamme. Wasser löst bei 16° und 0,765MM. Barom. das 2,8fache seines Volumens davon auf.

Das chlorwasserstoffsäure Methylen. sowohl in gasförmigem

378 Dumas u. Péligot, über einen neuen

Zustande, als in Auflösung, ist ein vollkommen neutraler Körper, ohne Wirkung auf Lackmus, reagirt nicht auf Silbersolution, und verhält sich demnach ganz wie der Chlorwasserstoffäther.

Sein durch Versuche bestimmtes specifisches Gewicht ist $\equiv 1,7406$ *), während das der Chlorwasserstoffsäure $\equiv 1,2474$ ist. Offenbar besteht es aus 1 Vol. Methylen und 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure zu 1 Vol. verdichtet; diess giebt:

1 Vol. Methylen	0,4904
1 - Chlorwasserstoff . . .	1,2474
1 Vol. Chlorwasserstoff-Methylen . .	1,4378.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also folgende:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	24,17	} 100,00.
6 - Wasserstoff	37,50		5,92	
2 - Chlor	442,65		69,91	
	<u>633,20.</u>			

Oder:

1 At. Methylen	178,05	oder	28,12	} 100,00.
1 - Chlorwasserstoffsäure	455,15		71,88	
	<u>633,20.</u>			

Das chlorwasserstoffsäure Methylen zersetzt sich vollkommen in der Rothglühhitze. Der Versuch ist leicht auszuführen, denn man braucht nur das Gas in dem Maasse, als es sich bildet, in eine Woulf'sche Flasche zu leiten, um es zu waschen, dann in eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es zu trocknen, endlich in eine glühende Porcellanröhre, wo es sich zersetzt. So lange die Röhre nicht rothglühend ist, geschieht keine Zersetzung; ist aber die Temperatur bis zur Rothglühhitze gestiegen, so zersetzt sich das chlorwasserstoffsäure Methylen in Chlorwasserstoffsäure und ein kohlenstoffhaltiges Gas. Die Porcellanröhre bedeckt sich dann mit einer dünnen Schicht von Kohle.

Es wäre unnütz, wollte man Verhältnisse zwischen der Chlorwasserstoffsäure und dem kohlenhaltigen Gase aufsuchen; denn es ist bekannt, dass in einem Apparate, woran Korkstöpsel befestigt sind, die Chlorwasserstoffsäure auf eine veränderliche Weise absorhirt wird, und zwar, dass diess in einer hinreichenden Menge geschieht, um die Verhältnisse verändern zu können.

*) Im Originale steht, wahrscheinlich durch einen Druckfehler, 1,2406.

Hat man das Gas durch Waschen mit Wasser von Chlorwasserstoffsäure befreit, so bleibt zuweilen etwas chlorwasserstoffsäures Methylen zurück, welches nur durch vieles Wasser entfernt werden kann. Man muss also das Gas so lange waschen, bis es verbrennt, ohne Chlorwasserstoffsäure zu bilden.

So gereinigt, verbrennt das kohlenhaltige Gas mit gelber Flamme. Bei der Detonation giebt es ungefähr ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlensäure, indem es ungefähr $\frac{3}{2}$ Vol. Sauerstoff zerstört. Im Dunkeln wirkt Chlor nicht auf dasselbe, aber bei auffallenden Sonnenstrahlen verbinden sich die beiden Gase mit einander.

Es ist wahrscheinlich, dass, wenn diese Zersetzung sorgfältig untersucht wird, man es dahin bringen kann, reines Methylen zu erhalten, wenn man die gehörige Temperatur gerade trifft.

Jodwasserstoffsäures Methylen.

Diese Verbindung erhält man sehr leicht durch Destillation von 1 Th. Phosphor mit 8 Th. Jod und 12 oder 15 Th. Holzgeist. Das Jod wird im Holzgeiste aufgelöst, die Auflösung in eine Retorte gebracht und der Phosphor nach und nach zugesetzt. Die ersten Stückchen bewirken eine sehr lebhafte Reaction, begleitet von Wärme und einer Entwicklung von Jodwasserstoffsäure. Hat das Aufbrausen nachgelassen, so setzt man die letzten Stückchen Phosphor noch hinzu, rührt um und erhitzt dann die Retorte, denn sonst würde das Aufbrausen ganz aufhören. Man destillirt so lange, als sich eine ätherartige Flüssigkeit entwickelt.

Der Rückstand enthält phosphorige Säure, Phosphormethylensäure und Phosphor; es ist ganz farblos. Die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit besteht aus Holzgeist und jodwasserstoffsäurem Methylen. Letzteres wird durch Zusatz von Wasser augenblicklich ausgeschieden. Das Gewicht des erhaltenen Körpers beträgt ungefähr eben so viel, als die angewandte Menge Jod. Das so dargestellte jodwasserstoffsäure Methylen ist aber nicht rein genug; man muss es noch, mit Chlorcalcium und Bleiglätte im Ueberschusse, im Wasserbade destilliren.

380 Dumas u. Pélignet, über einen neuen

Das jodwasserstoffsäure Methylen ist farblos, nur wenig brennbar; es verbrennt vollständig nur in der Flamme einer Lampe und verbreitet dann reichliche violette Dämpfe. Sein spezifisches Gewicht ist bei 22° C. = 2,237; es kocht bei 40° oder 50°.

Die Analyse giebt die Formel $C_4 H_8 I_2$, was sich schon aus der Theorie der Aetherarten ableiten liess. Die Zusammensetzung ist demnach:

4 Atome Kohlenstoff . . .	153,05	oder 8,65	} 100,00.
6 - Wasserstoff . . .	37,50	2,12	
2 - Jod	1579,50	89,23	
	<u>1770,05</u>		

Oder:

1 Atom jodwasserstoffsäures Methylen besteht aus			
1 Atom Methylen	178,05	oder 10,06	} 100,00.
1 - Jodwasserstoffsäure	1592,00	89,94	
	<u>1770,05</u>		

Lässt man Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist einwirken, so veranlasst man die Bildung von zweierlei Producten. Die einen sind wirkliche neutrale Salze, und entsprechen den durch Alkohol gebildeten Aetherarten; die andern sind wirkliche saure Salze und entsprechen der Schwefelweinsäure oder Phosphorweinsäure.

Die ersteren sind vollkommen neutral, und können leichter erhalten werden, als die entsprechenden, durch Alkohol gebildeten, Körper, und enthalten alle 1 Atom Methylen, 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser. Sie sind flüchtiger und feuerbeständiger, als die entsprechenden alkoholischen Verbindungen.

Um die Theorie dieser Verbindungen genau aufzustellen, braucht man nur eine einzige davon mit allem Detail zu untersuchen, und wir haben hierzu vorzugsweise eine ganz neue Verbindung gewählt, das neutrale schwefelsäure Methylen, von welchem man in der Reihe der alkoholischen Verbindungen kein entsprechendes Salz vorfindet, zum wenigsten in dem Zustande der Reinheit, in welchem dieses erhalten worden ist.

Schwefelsaures Methylen.

Die einfachste Methode, dieses Salz zu erhalten, besteht darin, 1 Th. Holzgeist mit 8 oder 10 Th. concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Sobald das Sieden beginnt, sieht man

eine ölartige Flüssigkeit, welche mit einer methylenhaltigen Flüssigkeit gemengt ist, in der Vorlage sich absetzen. Bald bildet sich die ölartige Flüssigkeit in sehr reichlichem Maasse, und wenn die Destillation beendigt ist, so beträgt die Menge der letzteren wenigstens eben so viel, als die Menge des angewandten Holzgeistes. Das saure Gemenge muss langsam destillirt werden, aber bei anhaltendem Kochen. Bei Beobachtung dieser Vorsicht kann man am Schlusse der Destillation das Feuer ohne Gefahr erhöhen; es wird kein Aufschäumen Statt finden.

Hat man die ölartige Flüssigkeit durch Decantiren von dem wässrigen oder methylenhaltigen Liquidum befreit, so schüttelt man sie mit etwas Wasser, und dann mit etwas Chlorcalcium. Man rectificirt sie dann zu wiederholten Malen über fein zerriebnem, kautischen Baryt. Endlich thut man wohl, dieselbe unter die Luftpumpe, mit concentrirter Schwefelsäure und Kali, zu stellen.

Dieses ölartige Liquidum kann Spuren von Schwefelsäure, schwefeliger Säure, Wasser, Holzgeist enthalten; es lässt sich demnach leicht begreifen, zu welchem Zwecke die vorigen Reinigungen jedesmal dienen. Durch das Waschen mit Wasser wird die Schwefelsäure entfernt, das Chlorcalcium bemächtigt sich des Wassers, der Baryt der schwefeligen Säure; endlich wird im luftleeren Raume die Reinigung vollständig bewerkstelligt, indem dadurch der Holzgeist, oder selbst etwas schwefelige Säure, welche vom Baryt nicht aufgenommen wurde, entfernt wird.

Das ölartige Product, welches nach diesen verschiedenen Behandlungen zurückbleibt, ist farblos, besitzt einen knoblauchartigen Geruch und bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 1,324; es siedet bei 188° C., bei einem Barometerstande von 0,761 MM.

Das neutrale schwefelsaure Methylen lässt sich nicht allein ohne Veränderung destilliren, sondern erträgt auch, ohne sich zu zersetzen, eine Temperatur von 200°, was gewiss sehr merkwürdig ist.

Kaltes Wasser zersetzt es langsam, und durch kochendes Wasser wird es sehr schnell, unter starker Wärmeentwicklung, zerstört. Das schwefelsanre Salz verschwindet gänzlich, ohne ein neues Oel zu bilden; es bildet sich weiter nichts, als

382 Dumas u. Péligot, über einen neuen

Schwefelmethylensäure und Methylenbihydrat, welches sich wieder erzeugt.

Es ist ganz ohne Wirkung auf kaustischen Baryt. Barythydrat, und im Allgemeinen die hydratischen oder aufgelösten Alkalien, zersetzen es sehr leicht. Bringt man z. B. eine Auflösung von kaustischem Kali mit demselben in Berührung, so tritt sogleich eine starke Wärmeentwicklung ein; das schwefelsaure Methylen verschwindet gänzlich und hinterlässt nur schwefelmethylensaures Kali und Holzgeist. Also wird bei dieser Reaction das Wasser gebunden, um den Holzgeist wieder zu erzeugen.

Diese bestimmte Einwirkung der aufgelösten Alkalien, so wie die Analyse, stellen zwischen dem neutralen schwefelsauren Methylen und dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff von Sérullas eine Verschiedenheit auf, welche uns überraschen würde, wenn wir sie nicht einer genauern Untersuchung unterwürfen. Man weiss, dass der Sérullas'sche Körper nur ein halbes Atom Wasser enthält; mit Kali behandelt, giebt er einen öligen Kohlenwasserstoff. Das neutrale schwefelsaure Methylen enthält ein Atom Wasser und giebt mit Kali keinen öligen Kohlenwasserstoff.

Diese Unterschiede sind sehr gross; man hat aber Grund, anzunehmen, dass der Sérullas'sche Körper nichts anders sei, als ein veränderliches Gemenge von einem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, das dem neutralen schwefelsauren Methylen analog ist, einem öligen Kohlenwasserstoff, mit dessen Ausscheidung sich Sérullas begnügte, als er glaubte, zu seiner Bildung gelangt zu sein.

Das schwefelsaure Methylen zeigt sehr wichtige Eigenschaften: in so fern diese uns gestatten, mit ihnen alle analogen Verbindungen des Methylen hervorzubringen.

Mit geschmolzenem Seesalz erhitzt, bildet sich schwefelsaures Natron und entwickelt sich gasförmiges chlorwasserstoffsäures Methylen. Beim Erhitzen mit Cyanquecksilber oder Cyankalium, erhält man schwefelsaures Kali und schwefelsaures Quecksilber und zugleich cyanwasserstoffsäures Methylen, das sich zu einer Flüssigkeit ansammelt. Destillirt man es über benzoësaurem Kali, so bildet sich Benzoëäther. Beim Erhitzen mit ganz trockenem, ameisensauren Natron, erhält man

Ameisenäther, der sich durch kein anderes Mittel hervorbringen liess. Endlich, bringt man es mit alkalischen Schwefelmetallen in Berührung, so erhält man flüssige Körper, die dem Mercaptan von Zeise analog sind; sie verbreiten aber einen fürchterlichen Gestank, so dass ihr Studium sehr dadurch erschwert wird.

Salpetersaures Methylen.

Dieser Körper ist in der That nichts anders, als eine Verbindung von Salpetersäure, Methylen und Wasser, in solchen Verhältnissen, wie das schwefelsaure Salz oder ähnliche Körper. Beim Alkohol finden wir keine entsprechende Verbindung. Man möchte glauben, dass der salpetersaure Doppelt-Kohlenwasserstoff den zersetzenden Kräften hier nicht zu widerstehen vermöge und sich desshalb in salpetrigsauren Doppelt-Kohlenwasserstoff verwandle. Da nun der Holzgeist immer beständigere Verbindungen giebt, als der Alkohol, so konnte sich das salpetersaure Methylen wohl bilden. Da aber der salpetersaure Doppelt-Kohlenwasserstoff sich nicht bilden kann, so lässt sich schon voraussetzen, dass das Stickstoffmethylen (*azotate de méthylène*) wenig beständig sein wird. Wirklich detonirt es, in Dampfform, schon bei niedriger Temperatur mit einer solchen Heftigkeit, dass seine Entdecker, nach der Reihe, einen Schaden davon trugen, was sie verhinderte, diesen in so vieler Hinsicht interessanten Körper vollständig zu untersuchen.

Das salpetersaure Methylen lässt sich nicht direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf Holzgeist erzeugen; es zeigen sich blos am Ende der Operation einige rothe Dämpfe und eine gewisse Menge Ameisensäure. Das salpetersaure Methylen lässt sich dagegen sehr gut darstellen, wenn man Salpeter mit einem Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure behandelt.

Der Apparat hierzu besteht aus einer grossen tubulirten Retorte, einer ebenfalls tubulirten Vorlage, welche mit einer Flasche mit Salzwasser, die von einer Frostmischung umgeben ist, in Berührung steht, endlich aus einer Röhre, welche die Gase in das Kamin führt. Man bringt in die Retorte 50 Gr. pulverisirten Salpeter und setzt dazu unmittelbar ein Gemenge von 100 Gr. Schwefelsäure mit 50 Gr. Holzgeist. Die Einwirkung, von der zuerst sich entwickelnden Wärme im Gemenge begünstigt, beginnt und schreitet von selbst weiter, ohne

384 Dumas u. Pélégot, über einen neuen

dass man nöthig hat, zu erhitzen. Es zeigen sich nur wenig rothe Dämpfe im Apparate; es bildet sich, im Gegentheil, sehr viel ätherartiger Dampf, der sich zum Theil in der Vorlage, zum Theil in der erkälteten Flasche verdichtet. Ist die Einwirkung beendigt, so giesst man die Flüssigkeit der Vorlage in die Flasche und erhält so, am Boden derselben, eine dicke farblose Lage des neuen Aethers. Um ihn zu reinigen, wird er decantirt und zu wiederholten Malen über einem Gemenge von Bleiglätte und Chlorcalcium destillirt. Die Destillation lässt sich sehr gut im siedenden Wasserbade vornehmen. Das angegebene Gemenge liefert wenigstens 50 Gr. des neuen Körpers.

Dieses Product ist noch nicht rein und enthält offenbar zwei verschiedene Aether. Denn wird es destillirt, so sieht man, dass sein Siedepunkt, der zuerst bei 60° Statt findet, sich nach und nach erhöht, bis er zu 66° gelangt ist, wo er, ohne Veränderung, stehen bleibt. Derjenige Theil, der zwischen 60° und 63° überdestillirt, zeigt einen deutlichen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure. Das Product, das bei 60° kocht, bildet die grössere Menge und ist offenbar reiner; es ist das salpetersaure Methylen.

Dieser Körper ist farblos, besitzt bei 22° C. ein spezifisches Gewicht von 1,182, siedet bei 66°, verbreitet einen schwachen ätherartigen Geruch. Er ist vollkommen neutral, verbrennt lebhaft und mit gelber Flamme. Bringt man einige Tropfen davon in eine Glasröhre und erhitzt dieselbe, so verwandelt sich die Flüssigkeit bald in Dampf und detonirt mit Heftigkeit; ist der Dampf in einer Kugel (*ampoule*) enthalten, so detonirt er sehr heftig, und geschieht sie in einem Ballon von $\frac{1}{4}$ Litre Inhalt, so ist man einer grossen Gefahr ausgesetzt.

Das salpetersaure Methylen ist also ein Körper, der sich nicht ohne Vorsicht handhaben lässt; im flüssigen Zustande scheint er ohne Gefahr, aber in Dampfform, bei einer Temperatur, die 120° nicht überschreitet, detonirt er mit grosser Heftigkeit. Es ist übrigens leicht einzusehen, warum dieser Körper detonirt; in der That enthält er Salpetersäure, Wasserstoff und Kohlenstoff, d. h. ähnliche Elemente, wie das Schiesspulver. Die Producte der Detonation sind Salpetergas, Kohlen säure und Wasser.

Obgleich diese Substanz so stark explodirt, kann man sie,

merkwürdiger Weise, doch durch Verbrennung mit Kupferoxyd in der Rothglühhitze analysiren, gerade wie alle andere organische Körper, nur geschieht die Zersetzung stossweise; aber, der grossen Heftigkeit zufolge, mit welcher der reine Dampf explodirt, sollte man glauben, die Röhre müsse in Stücke zerspringen, was doch nicht Statt findet.

Das salpetersaure Methylen wird durch Ammoniak nicht verändert; eben so wenig auch eine kalte wässrige Kalilösung, wenigstens geschieht diess nicht schnell. Dagegen, bei gelinder Wärme, mit einer alkoholischen Kalilösung, gehet die Zersetzung rasch vor sich; bald erfüllt sich letztere mit Salpeterkrystallen, welche leicht zu erkennen sind.

Das salpetersaure Methylen scheint sich wenig im Wasser zu lösen. Alkohol, Holzgeist und ähnliche Körper lösen es dagegen leicht auf.

Kleesaures Methylen.

Es ist diess die erste Verbindung dieser Art, welche mit Holzgeist erhalten wurde.

Um das kleesaure Methylen darzustellen, destillirt man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure, Kleesäure und Holzgeist. In der Vorlage erhält man eine spirituöse Flüssigkeit, welche, beim Stehen an der Luft, sich bald verflüchtigt, und einen in schönen rhomboëdrischen Blättchen krystallisirten Rückstand zurücklässt. In dem Maasse als die Destillation fortschreitet, vermehrt sich die Quantität dieses krystallisirten Productes. Am Schlusse der Operation gestehet die erhaltene Flüssigkeit zu einer Masse.

Ist die Destillation beendigt, so lässt man die Retorte erkalten, und setzt einen Theil Holzgeist dazu; man destillirt aufs Neue und erhält dieselben Resultate.

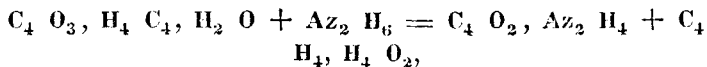
Die von diesen beiden Destillationen herrührenden Krystalle, werden auf einem Filtrum gut ausgepresst, durch Schmelzen im Oelbade gereinigt, um sie zu trocknen, und über trockene Bleiglätte destillirt, um die Kleesäure wegzuschaffen. Am Ende erhält man reines kleesaures Methylen.

Dieser Körper ist farblos, besitzt einen dem gewöhnlichen Oxalaether analogen Geruch, schmilzt gegen 51° und kocht bei

386 Dumas u. Péligot, über einen neuen

161^o, bei einem Barometerstande von 0,761MM., und krystallisiert in Rhomboëdern.

Das klee-saure Methylen löst sich in kaltem Wasser, und die Auflösung zersetzt sich bald, besonders wenn sie warm ist, und verwandelt sich in Kleesäure und Holzgeist. Eine frisch bereitete neutrale Auflösung fällt Kalkwasser augenblicklich. Die hydratischen Alkalien zersetzen es rasch und bilden klee-saure Salze und Holzgeist. Wasserfreie Basen, wenigstens das Bleioxyd, verändern es nicht. Trockenes Ammoniak verwandelt es in ein neues Product, das weiter unten beschrieben werden soll. Flüssiges Ammoniak verhält sich mit ihm wie mit Oxaläther, und verwandelt sich in Oxamid, in Folge der nachstehenden Reaction:



welche zeigt, dass alles Methylen im oxalsauen Salze sich wieder zu Holzgeist verwandelt hat.

Die Analyse giebt folgende Zusammensetzung für das klee-saure Methylen.

8 At. Kohlenstoff . . .	306,10	oder	41,18	} 100,00.
6 - Wasserstoff . . .	37,50		5,04	
4 - Sauerstoff . . .	400,00		53,78	
	<u>743,60.</u>			

Oder:

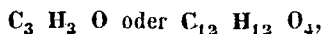
1 At. Methylen	178,05	oder	23,95	} 100,00.
1 - Kleesäure	453,05		60,92	
2 - Wasser	112,50		15,13	
	<u>143,60.</u>			

Essigsames Methylen.

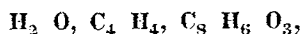
Diese Verbindung kann leicht und in grosser Menge dargestellt werden, wenn man 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. krystallisirbarer Essigsäure und 1 Th. käuflicher Schwefelsäure destillirt. Das erhaltene Product bringt man mit einer Chlorcalciumlösung in Berührung, wodurch sogleich eine reichliche Menge von einer aetherartigen Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, und viel essigsames Methylen enthält, abgeschieden wird. Da diese Flüssigkeit noch etwas schweflige Säure und Holzgeist enthält, so schüttelt man sie mit gebranntem Kalk und digerirt

sie 24 Stunden lang mit Chlorealcium, das den Holzgeist an sich zieht; das essigsäure Methylen bleibt rein zurück.

Die Resultate der Analyse, führen zu der sehr einfachen Formel:



welche sich zerlegen lässt in:



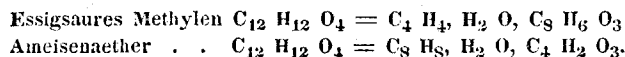
was mit der Formel des gewöhnlichen Essigäthers analog ist; die Berechnung giebt:

12 At. Kohlenstoff . . .	459,10	oder	49,15	} 100,00.
12 - Wasserstoff . . .	75,00		8,03	
4 - Sauerstoff . . .	400,00		42,82	
	<hr/> 934,10.			

1 Atom essigsäures Methylen enthält also:

1 Atom Methylen . . .	178,05	oder	19,06	} 100,00.
1 - Essigsäure . . .	643,55	-	68,90	
2 - Wasser . . .	112,50	-	12,04	
	<hr/> 934,10.			

Es wird keinem geübten Chemiker entgehen, dass das essigsäure Methylen mit dem gewöhnlichen Ameisenaether isomerisch ist, wie man diess aus den folgenden Formeln ersehen kann:



Das essigsäure Methylen zeigt übrigens dieselbe Art der Verdichtung, wie der gewöhnliche Ameisenaether; indem jedes Atom dieses Körpers 4 Volumen Dampf entspricht.

Das essigsäure Methylen ist ein farbloses ätherartiges Liquidum, von sehr angenehmen, an Essigäther erinnerndem Geruch; es kocht bei 58° C, unter einem Drucke von 0,762MM; spec. Gew. ungefähr = 0,919 bei 22°.

Die durch Versuche bestimmte Dichtigkeit seines Dampfes ist = 2,563; die Berechnung giebt 2,5738.

Benzoësaures Methylen.

Man erhält dieses Salz, wenn man 2 Thl. Benzoësäure, 1 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Holzgeist mit einander destillirt, und das Destillationsproduct durch Wasser ausfällt. Bei 2 oder 3maliger Wiederholung der Destillation des Rückstandes bei der

388 Dumas u. Pélégot, über einen neuen

ersten Operation, mit neuen Quantitäten Holzgeist, erhält man noch mehr benzoësaures Methylen. Das rohe, durch Fällen mit Wasser erhaltene Product, wird 2 oder 3 mal gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt, decantirt und über trockene Bleiglätte destillirt; endlich wird es gekocht bis dass es einen constanten Siedepunct erreicht hat. Dieser ist ungefähr bei 198°.

Die Analyse führt zu folgender Formel:

1 Atom Methylen . . .	178,05	oder	10,33	} 100,00.
1 - Benzoësäure . .	1433,80		83,15	
2 - Wasser . . .	112,50		6,52	
	<hr/>			
	1724,05.			

Es kann auch noch erhalten werden, wenn man hyper-sauren Kalk, mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich kann man es sich noch, durch bloßes Destilliren eines Gemenges von ganz trockenem benzoësauren Natron mit neutralem schwefelsauren Methylen verschaffen. Das auf diese Weise dargestellte Salz, ist dem vorigen Producte gleich.

Das benzoësaure Methylen ist ölig, farblos, von angenehmem balsamischen Geruch, es kocht bei 198°05, unter einem Drucke von 0,761MM; es scheint sich in Wasser nicht zu lösen, löst sich dagegen leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

Aus der Dichtigkeit des Dampfes ersehen wir, das jedes Atom 4 Vol. Dampf entspricht, wie beim gewöhnlichen Benzoëäther. Der Versuch gab 4,717 für die Dichtigkeit, die Berechnung 4,7506.

Chlorkohlenoxyd-Methylen (Oxichlorocarbonate de méthylène).

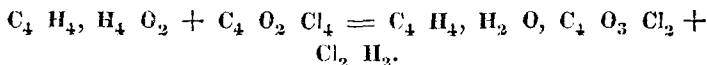
Leitet man Holzgeist in einen, mit Chlorkohlenoxyd-Gas gefüllten Ballon, so erhöht sich die Temperatur bedeutend, und die Einwirkung ist in einigen Augenblicken beendet. Man erhält Chlorwasserstoffsäure und Chlorkohlenoxyd-Methylen welches sich in Gestalt eines schweren Oeles abscheidet, wenn der angewandte Holzgeist etwas wässerig ist. Durch Zusatz von Wasser beschleunigt man dessen Fällung. Vom Wasser trennt man es durch Decantation, es wird dann im Wasserbade, über Chlorcalcium und Bleiglätte, im Ueberschusse rectificirt, und endlich in der Kälte über einigen Stücken Chlorcalcium digerirt,

wenn man befürchtet, es möchte dem Oele etwas Holzgeist beigemengt bleiben.

Aus der Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung:

8 Atome Kohlenstoff . . .	306,04	oder 25,9	} 100,00.
6 - Wasserstoff . . .	37,50	3,1	
2 - Chlor . . .	442,64	37,3	
4 - Sauerstoff . . .	400,00	33,7	
	<u>1186,18.</u>		

Dieser Körper entsteht durch folgende Reaction:



Ein Atom Wasser des Holzgeistes wird also zersetzt, der Sauerstoff gehet zum Chlorkohlenoxyd, und ersetzt das Chlor, das sich in Chlorwasserstoffsäure verwandelt hat. Das so gebildete neue Chlorkohlenoxyd und das Methylenhydrat, bleiben nach der Zersetzung des Wassers und Holzgeistes, und sind gerade in solchen Verhältnissen vorhanden, dass sie Chlorkohlenoxyd-Methylen bilden können.

Dieser Körper ist ein farbloses, sehr leichtflüssiges Liquidum, von durchdringendem Geruch; er verbrennt mit grüner Flamme.

Doppeltschwefelsaures Methylen oder Schwefelmethylensäure (Disulfate de méthylène ou acide sulfométhique).

Unter den Methylenverbindungen giebt es welche, die sauer sind und der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure entsprechen.

Mengt man concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist, so entwickelt sich viel Wärme, und es bildet sich eine grosse Menge von doppeltschwefelsaurem Methylen. Zuweilen erhält man auch, durch freiwilliges Verdunsten des Gemenges, diese Verbindung in krystallisirtem Zustande. Es ist aber schwierig, diese Krystalle nach Belieben hervorzubringen.

Dagegen lässt sich das doppeltschwefelsaure Methylen sehr leicht mit Hülfe des Doppelsalzes von schwefelsaurem Methylen und Baryt darstellen. Man löst dieses Salz in Wasser auf, setzt nach und nach soviel Schwefelsäure zu, um allen Baryt genau auszufällen, filtrirt und lässt die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunsten. Hat dieselbe Syrupsconsistenz er-

langt, so krystallisirt das doppelt-schwefelsaure Methylen in weissen Nadeln heraus.

Dieser Körper ist leicht zersetzbar; im luftleeren Raume wird er schnell zerstört, und bildet schweflige Säure. Er ist sehr sauer, löst sich leicht in Wasser auf, weniger in Alkohol. Er bildet Doppelsalze mit allen mineralischen Basen; diese Salze sind alle auflöslich. Zersetzt man die alkalischen Salze durch die Wärme, so geben sie neutrales schwefelsaures Methylen in grosser Menge.

Das Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und Methylen, krystallisirt sehr leicht und regelmässig, das von Kalk ist zerfliesslich, das von Kali krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen; die andern Salze sind nicht untersucht worden.

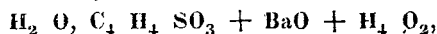
Schwefelmethylensaurer Baryt (Sulfométhylate de baryte).

Die Darstellung dieses Salzes geschieht sehr leicht. Man setzt nach und nach 1 Th. Holzgeist zu 2 Th. concentrirter Schwefelsäure; es entwickelt sich sehr viel Wärme, und die Flüssigkeit enthält Schwefelmethylensäure (*Acide sulfométique*). Man könnte sie ganz gut bis zum Kochen erhitzen; aber die durch das Gemeuge hervorgebrachte Wärme reicht schon hin, um die neue Säure hervorzubringen. Man behandelt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Baryt, filtrirt, um den schwefelsauren Baryt wegzuschaffen, unterwirft die Flüssigkeit der Einwirkung von kohlensaurem Gase, und filtrirt wiederum; so erhält man den schwefelmethylensauren Baryt rein und neutral. Die Flüssigkeit wird zuerst im Wasserbade abgedampft. An den Rändern der Schale setzt sich etwas schwefelsaurer Baryt ab, gerade wie wenn schwefelsaurer Baryt abgedampft wird. Das Abdampfen durch Wärme wird aber nicht bis zu Ende fortgesetzt, dagegen, so wie die Flüssigkeit dermaassen der Concentration nahe ist, dass sie Krystalle geben kann, setzt man dieselbe in ein Gefäss mit gebranntem Kalk, um die Verdampfung in der Kälte zu beendigen. Bald krystallisirt der schwefelmethylensaure Baryt in schönen viereckigen, abgestumpften Blättchen heraus. Die Mutterlauge wird nochmals abgedampft, worauf sie, bis auf den letzten Tropfen, in schönen grossen Blättchen krystallisirt.

Der schwefelmethylensaure Baryt ist farblos, vollkommen

durchsichtig, von erfrischendem, kühlendem Geschmack. Der Luft ausgesetzt, efflorescirt er; im luftleeren Raume geschieht diess noch rascher, und das Salz wird ganz undurchsichtig; in der Wärme efflorescirt er später ohne zu schmelzen. Bei stärkerer Hitze entwickeln sich schwellige Säure, brennbare Gase, Wasser und neutrales schwefelsaures Methylen; als Rückstand bleibt durch Spuren von Kohle gefärbter schwefelsaurer Baryt. An der freien Luft erhitzt, entwickelt er Dampf, der sich entzündet, und als Rückstand bleibt vollkommen weisser schwefelsaurer Baryt.

Die Analyse stimmt genau mit der Berechnung nach einer, dem schwefelweinsäuren Baryt analogen Formel. Der schwefelmethylensaure Baryt besteht demnach aus:



oder:

1 At. schwefelsaurer Baryt	1458,09	oder	58,8	} 100,00.
1 - Schwefelsäure	501,16		20,2	
4 - Kohlenstoff	153,04		6,1	
6 - Wasserstoff	37,50		1,5	
1 - Sauerstoff	100,00		3,5	
4 - Wasser	225,00		9,9	
	<u>2474,79.</u>			

Bringt man gewisse neutrale Methylensalze mit trockenem, oder selbst flüssigem Ammoniak zusammen, so bildet sich eine neue Classe von Körpern, analog mit denen, welche unter dem Namen Oxamethan und Urethan bekannt sind.

Nicht allein konnte das Oxamethylan und das Urethylan, welche dem Oxamethan und Urethan entsprechen, leicht dargestellt werden, sondern man fand auch eine neue analoge Verbindung, das Sulfamethylan, welches in der alkoholischen Reihe nicht vorkommt.

In allen diesen Körpern ersetzt das Ammoniak die Hälfte des Methylens, welches sich wieder in Holzgeist verwandelt hat, und der übrige Theil der angewandten Elemente verbindet sich mit dem Ammoniak, und bildet so den neuen Körper.

Das salpetersaure, benzoësaure, essigsäure Methylen zeigt keine Reaction mit Ammoniak.

Sulfamethylan.

Leitet man einen Strom trockenes Ammoniakgas in reines schwefelsaures Methylen, so erhitzt sich das Ganze stark, und

verwandelt sich bald in eine weiche, krystallinische Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von nicht zersetztem schwefelsauren Salz, und einer Substanz besteht, der man den Namen *Sulfamethylan* beigelegt hat.

Um diese darzustellen, behandelt man das schwefelsaure Methylen mit flüssigem Ammoniak. Man schüttelt beide mit einander; die Einwirkung geschieht sehr lebhaft, und alles Sulfat verschwindet. Macht man die Operation mit 8 oder 10 Grammen Sulfat, so ist die Wärmeentwicklung stark und die Einwirkung so rasch, dass die Flüssigkeit aus dem Gefässe herausgeworfen wird, wie durch eine Art von Explosion. Die Flüssigkeit lässt sich ganz mit dem Wasser vermischen; das nach der Reaction zurückbleibt; wird sie im trockenen luftleeren Raume abgedampft, so giebt sie sehr schöne Krystalle von Sulfamethylan. Leider sind diese zerfliesslich, so dass sie schwer aufzubewahren sind. Man kann sie aber nach Belieben wiedererzeugen, und zwar von grossem Umfange, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden lang im luftleeren Raume stehen lässt.

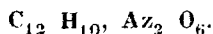
Das Sulfamethylan lässt sich genau durch 1 At. neutrales, wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak + 1 At. neutrales, wasserfreies, schwefelsaures Methylen ausdrücken; oder, durch 1 At. wässriges, schwefelsaures Methylen + 1 At. Sulfamid.

Oxamethylan.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in kleesaures Methylen, so erhitzt sich das Ganze etwas; die Reaction schreitet aber nicht vorwärts, wenn das kleesaure Salz nicht im Schmelzen erhalten wird. Im letzteren Falle concentrirt es sich, wenn gleich die Temperatur immer constant erhalten wird, und gesteht endlich zu einer weissen krystallinischen Masse.

Durch kochenden Alkohol wieder aufgenommen, krystallisirt es beim Erkalten, oder durch Abdampfen in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen heraus, welche an die von Chevreul aus der Fleischbrühe erhaltenen Substanzen erinnern.

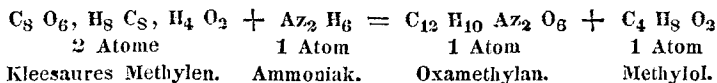
Die Analyse giebt die Formel:



Um die Zusammensetzung des Oxamethylans zu verstehen, muss man annehmen, dass sich, während der Einwirkung des

Ammoniakgases auf das klee-saure Methylen, Methylol bilde, gerade wie sich Alkohol erzeugt, wenn man das genannte Gas auf eigentlichen Oxaläther einwirken lässt.

Genehmigt man dieses, so hat man folgende Gleichung:



Was die rationelle Zusammensetzung des Oxamethylans betrifft, so genügt das, was schon über des Oxamethan bekannt ist.

Das Oxamethylan löst sich in kochendem Alkohol auf.

Urethylan.

Es wurde blos bestätigt, dass das Chlorkohlenoxyd - Methylen sich wie der Chlorkohlenoxyd - Aether verhalte, wenn derselbe mit Ammoniak zusammengebracht wird. Es findet eine grosse Wärmeentwicklung Statt, die Substanz verschwindet, es erzeugt sich viel Salmiak und ein in Nadeln krystallisirbares, zerflüssliches Product, das nichts anders als Urethylan ist.

Dumas und Pélignot beschliessen ihre Abhandlung mit theoretischen Betrachtungen über das Ganze ihrer Arbeit, die wir aber hier, des Mangels an Raum wegen, übergehen.

II.

Ueber eine neue aus dem Saponin erhaltene Säure,

von

EDMOND FRÉMY. *)

(L'Institut. 3. ann. No. 87.)

Bussy hat vor einigen Jahren gezeigt, dass das Seifenkraut eine neue Substanz enthält, die er *Saponin* nennt, und die sich besonders dadurch auszeichnet, dass schon ein Tau-

*) Aus einem Berichte von Dumas und Thénard an die Pariser Akademie.