

ZUR KENNTNISS

DER

METHYLENVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

JULIE von LERMONTOFF

AUS ST. PETERSBURG.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1874.

**Digitalisiert dank
freundlicher Unterstützung
von**

Dr. Cordula Tollmien

www.DigiWunschbuch.de

Einleitung.

Das Interesse, welches das Methylenjodid schon als Glied der Ein-Kohlenstoffreihe, dann aber auch wegen der merkwürdigen Abkömmlinge beansprucht, welche aus der Untersuchung dieses Körpers bereits hervorgegangen sind, hat mich veranlasst, das Studium desselben aufzunehmen, um Einiges zur Vervollständigung seiner noch so lückenhaften Geschichte beizutragen.

Ich will zunächst versuchen, das über das Methylenjodid und seine Derivate bis jetzt bekannte in wenigen Worten zu skizziren.

Geschichtliches.

Entdeckung und Darstellungsmethoden des Methylenjodids.

Butlerow ¹⁾ erhielt das Methylenjodid als schwere öartige Substanz bei Einwirkung von Jod auf Natriumäthylat. Da er aber in diesem Process das Auftreten von Jodoform beobachtete, so kam er zu der Annahme, das Methylenjodid sei das Produkt einer secundären Umbildung und werde durch Einwirkung des zuerst entstandenen Jodoforms auf noch vorhandenes Natriumäthylat gebildet. In Folge dieser richtigen Vermuthung wurde das Verfahren auf die Weise modificirt, dass nach und nach drei Aequivalente Natriumäthylat einem

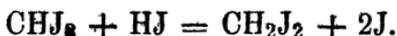
¹⁾ Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CVII, 110.

Aequivalente feingepulverten Jodoforms zugesetzt wurden, wodurch man eine bedeutend bessere Ausbeute erzielte. Da diese Reaction aber keineswegs eine glatte ist, so konnte das beschriebene Verfahren als ergiebige Darstellungsmethode des Jodmethylen nicht betrachtet werden.

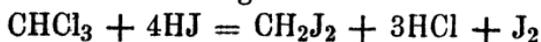
Nach dem Gesagten ist es Butlerow, dem wir die Entdeckung des Methylenjodids verdanken; est ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass Brüning ¹⁾ schon einige Jahre früher denselben Körper in den Händen gehabt hat. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Jodoform erhielt derselbe nämlich eine schwere ölartige Substanz, der er die Formel CH_2O beilegte, die aber allen ihren Eigenschaften nach nichts anderes als Methylenjodid gewesen sein kann. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch Serullas ²⁾ bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Jodoform bereits Methylenjodid erzeugt.

Im Jahre 1860 zeigte Herr Prof. Hofmann ³⁾, dass sich Jodmethylen in erheblicher Menge bildet, wenn man Jodoform in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang auf 150° erhitzt; acht Jahre später fand dann Lieben ⁴⁾, gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chloride der Alkoholradicale, dass beim Erhitzen von Chloroform mit 11 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 125° Methylenjodid entsteht.

Lieben nimmt an, dass sich das durch Austausch entstandene Jodoform durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in Methylenjodid und freies Jod umsetze nach der Gleichung



Nach einer später erschienenen kurzen Angabe von Blyducho ⁵⁾ erhält man die grösste Ausbeute an Methylenjodid, wenn man die der Gleichung



entsprechenden Mengen Chloroform und Jodwasserstoffsäure

1) Brüning, Ann. Chem. Pharm. CIV, 187.

2) Serullas, Ann. Chim. Physik [2] XXV, 311 (1824).

3) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV, 267.

4) Lieben, Jahresbericht XXI (1868), 293.

5) Blyducho, Berichte d. Deutsch. Ch. G. IV, 480.

24 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt.

Obgleich in den von Herrn Prof. Hofmann und von Lieben angegebenen Methoden schon ein wesentlicher Fortschritt für die Darstellungsweise des Methylenjodids liegt, so sind sie doch noch schwierig ausführbar, wenn es sich um die Bereitung grösserer Mengen dieses Körpers handelt, da das Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren immerhin unbequem und zeitraubend ist, und mag dies wohl auch der Grund gewesen sein, wesshalb das Methylenjodid bisher nur verhältnissmässig wenig bearbeitet worden ist.

In letzter Zeit endlich ist es durch das von Prof. Baeyer ¹⁾ glücklich modificirte Lieben'sche Verfahren möglich geworden, den fraglichen Körper ohne grosse Schwierigkeit in beliebiger Menge zu bereiten, so dass er sogar ein Handelsproduct geworden ist.

Die von Baeyer angegebene Methode besteht im Wesentlichen darin, dass er das lästige Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren durch Zusatz von Phosphor umging, wodurch die Reaction eine kräftigere und regelmässiger wurde.

Andere ergiebiger Darstellungsweisen des Methylenjodids sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

Abkömmlinge des Methylenjodids.

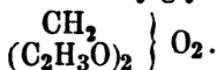
Die Zahl der Abkömmlinge des Methylenjodids erscheint gering, besonders wenn man sie vergleicht mit den zahlreichen Derivaten der Halogenverbindungen des Aethylens (des Aethylenbromids zumal), die nach allen Richtungen hin ausführlich untersucht worden sind. Der Grund dieser Vernachlässigung liegt, wie bereits erwähnt, in den Schwierigkeiten, welche die Beschaffung grosser Mengen von Methylenjodid bisher geboten hat.

Die einzigen ausführlichen Arbeiten über Derivate des Methylenjodids verdanken wir A. Butlerow, ausserdem liegen einige Untersuchungen von Herrn Prof. Hofmann über Amin-derivate derselben, sowie von demselben Forscher, von Girard

¹⁾ Baeyer, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. V, 1094.

und von Husemann über die Schwefelverbindungen des Methylens vor.

Durch Einwirkung von Jodmethylen auf essigsäures Silber in Gegenwart von Eisessig erhielt Butlerow ¹⁾ zunächst das zweifach-essigsäure Methylglycol von der Formel



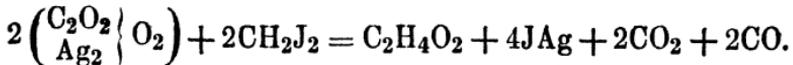
Die entsprechende Verbindung in der Aethylenreihe war schon einige Jahre früher von Wurtz dargestellt worden. Hier hörte aber auch die Analogie zwischen den beiden homologen Kohlenwasserstoffen auf. Denn als Butlerow durch Einwirkung von Kalihydrat auf die gewonnene zweifach-essigsäure Verbindung das Methylenglycol zu erzeugen suchte, wollte es ihm nicht gelingen, den gesuchten Körper zu erhalten. Noch immer in der Hoffnung, schliesslich dennoch bei dieser Reaction dem Methylenglycol zu begegnen, liess er auch andere schwächere Basen, wie Barythydrat, Bleioxyd und Ammoniak auf das di-essigsäure Methylglycol einwirken, aber auch in diesem Falle erzielte er nicht den erwünschten Erfolg; stets bildete sich ein starrer krystallinischer Körper neben den essigsäuren Salzen der angewandten Oxyde. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei der Einwirkung von Wasser auf di-essigsäures Methylglycol statt.

Butlerow zeigte, dass der bei allen diesen Reactionen entstehende feste Körper dieselbe Zusammensetzung besitzt. Analyse und Dampfdichtebestimmung führten ihn zu der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, wesshalb er dem Körper den Namen Dioxymethylen beilegte, unter welchem derselbe längere Zeit in der Wissenschaft figurirt hat.

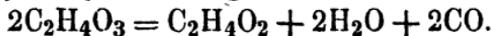
Die beste Darstellungsweise für diesen Körper fand Butlerow in der Zerlegung von Methylenjodid mit oxalsaurem Silber, wenn beide unter gewissen Vorsichtsmassregeln mit einander in Berührung gebracht werden. Die organische im oxalsauren Silber eingeschlossene Gruppe nimmt keinen Antheil an der Bildung des Dioxymethylens. Indem sich das in dem oxalsauren Silber enthaltene Silberoxyd an der Re-

¹⁾ Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CVII, 110 und CXI, 242.

action betheiligt, geht die Umbildung nach folgender Gleichung von statten:



Durch diese Versuche ist also die Nichtexistenz eines Glycols, welches das Radical CH_2 enthält, als bewiesen zu betrachten. — Später ist man dem mit dem Namen Dioxymethylen bezeichneten Körper auch in anderen Reactionen begegnet. Es verdient hier namentlich der Beobachtung von Heintz ¹⁾ gedacht zu werden, dass sich bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Glycolsäure unter Entbindung von Kohlenoxyd und Abspaltung von Wasser reichliche Mengen von Dioxymethylen erzeugen



Eine Veränderung in der Auffassung des Dioxymethylens erfolgte, als Herr Prof. Hofmann ²⁾ im Jahre 1867 beim Erglühen einer Platinspirale in mit Luft gemengtem Methylalkoholgas den Formaldehyd entdeckte. Dieser gasförmige Körper verwandelt sich nach kurzer Frist in eine starre Materie, welche eine sorgfältige Vergleichung mit der von Butlerow als Dioxymethylen bezeichneten Substanz mit dieser identificirte.

Bei der Dampfdichtebestimmung, nach dem von ihm angegebenen Verfahren im Vacuo, fand Herr Prof. Hofmann ³⁾, dass sich der starre Körper wieder in gasförmiges Formaldehyd zurückverwandelt, insofern die Dampfdichte zu der Formel



führte, ein Ergebniss, welches später von Butlerow bestätigt worden ist. In Folge dieser Beobachtungen ist der Name Dioxymethylen aus der Wissenschaft verschwunden und der früher mit diesem Namen bezeichnete Körper wird jetzt einfach als ein polymerisirter Formaldehyd betrachtet, dessen Moleculargröße noch nicht ermittelt ist, obwohl manche Chemiker auf Grund der Existenz eines wohluntersuchten trimolecularen Sulfaldehyds von der Formel

1) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXL, 257.

2) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 350.

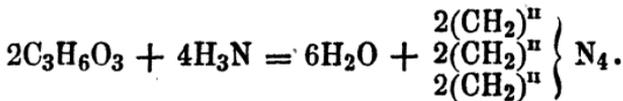
3) Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. III, 584 u. I, 198.



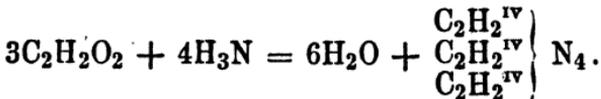
mit Recht geneigt sind, den starren Körper als die trimoleculare Modification des Formaldehyds aufzufassen und denselben durch die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ zu bezeichnen.

Unter den Reactionen des polymeren Formaldehyds ist hervorzuheben, dass er, mit Jodphosphor behandelt, wieder Methylenjodid liefert. Er oxydirt sich leicht zu Kohlensäure und Wasser, reducirt die edlen Metalle aus ihren Lösungen, zeigt also im allgemeinen das Verhalten eines wahren Aldehyds. Mit Ammoniak liefert er unter gleichzeitigem Austritt von Wasser eine krystallisirbare Base, welche dem aus dem Glyoxal entstehenden Glycosin ähnlich constituirt ist. Diese Beobachtungen hatten in der That auch Butlerow zu der Annahme geführt, der aus dem Methylenjodid entstehende sauerstoffhaltige Körper sei eine dem Glyoxal ähnliche Verbindung. Die Entstehung der neuen Base ist der Bildung des Glycosins aus Glyoxal vollkommen analog.

Bildung der Base aus dem polymeren Formaldehyd:



Bildung der Base aus dem Glyoxal:



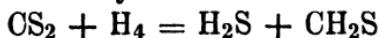
Die oben erwähnte Base berechnet Butlerow ¹⁾ als Hexamethylentetramin, weil sie einerseits sechsmal die Gruppe CH_2 enthält, andererseits aber sich von 4 Mal-Ammoniak ableiten lässt; da sie aber einsäurig ist, so schlägt er vor, sie einfach Hexamethylenamin zu nennen. Diese merkwürdige Substanz ist ein fester krystallinischer Körper, der sich unzersetzt sublimiren lässt; das chlorwasserstoffsäure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, das Platinsalz ist in Wasser schwer löslich, kann aber ebenfalls in Krystallen erhalten werden.

¹⁾ Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CXV, 322.

Weitere Versuche hat Butlerow mit dem Hexamethylenamin nicht ausgeführt, er erwähnt nur, dass es mit Jodäthyl und Methylenjodid eine krystallisirbare Verbindung liefert.

Gelegentlich der angeführten Untersuchung über Derivate des Methylenjodids hat Butlerow ¹⁾ auch versucht, durch Einwirkung von Alkalimetallen auf das Methylenjodid das Radical CH_2 in Freiheit zu setzen; doch ist ihm dies nicht gelungen. — Was die anderen Halogenverbindungen des Methylens anlangt, so sind sie ebenfalls bekannt. Butlerow erhielt einen Körper von der Zusammensetzung CH_2Cl_2 indem er Chlor auf Jodmethylen einwirken liess; dem Siedepunkte nach ist er geneigt, den Körper als Chlormethylen aufzufassen. Die entsprechende Bromverbindung ist auf ähnliche Weise wie die Chlorverbindung von ihm dargestellt worden.

Ausser den bisher angeführten Verbindungen, die alle direct aus dem Methylenjodid gewonnen worden sind, ist noch die Schwefelverbindung des Methylens, das Methylensulfid, ausführlicher untersucht worden. Diese Verbindung wurde zuerst von Girard ²⁾ bei der Einwirkung von Wasserstoffgas im Entstehungsmoment auf Schwefelkohlenstoff beobachtet, wobei das Methylensulfid nach folgender Gleichung



entsteht.

Ungefähr zehn Jahre später erhielt Husemann ³⁾ denselben Körper, indem er Methylenjodid in alkoholischer Lösung mit Einfach-Schwefelnatrium umsetzte und die dabei gewonnene Verbindung auf 150° erhitzte. Husemann hielt die zunächst gebildete Substanz für CH_2S und nahm an, dass diese beim Erhitzen durch Polymerisation in die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$ übergehe. Ueber das wahre Moleculargewicht des Methylensulfids war man indessen in Zweifel, bis die Gasvolumgewichtbestimmung von Herrn Prof. Hofmann sichere Anhaltspunkte für dieselbe lieferte. Letzterer ⁴⁾ erhielt das Me-

1) Ann. Chem. Pharm. CXI, 242.

2) Girard, Ann. Chem. Pharm. C, 306.

3) Husemann, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 269.

4) Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. III, 584.

thylensulfid aus dem Formaldehyd durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und bewies, dass dasselbe ein Polymeres des einfachen Sulfaldehyds ist und zwar die trimoleculare Modification desselben — $C_3H_6S_3$.

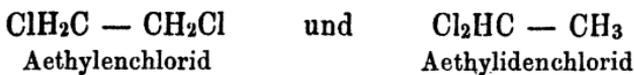
Mit diesen wenigen Angaben ist die Geschichte der bisher gewonnenen Abkömmlinge des Methylenjodids erschöpft.

Nach vielen Richtungen hin, zumal wo es sich um stickstoffhaltige Derivate dieses interessanten Körpers handelt, bleibt daher der Forschung noch ein weites Feld geöffnet.

Experimentales.

Die Versuche, zu denen man sich, angesichts der zahlreichen Lücken in der Geschichte der Methylenverbindungen, aufgefordert fühlt, bin ich bisher nur im Stande gewesen nach zwei Richtungen hin aufzunehmen. Zunächst habe ich das Verhalten des Jodmethylen gegen Amine untersucht; dann aber habe ich den Körper studirt, welcher sich durch die Wechselwirkung zwischen Jodmethylen und Schwefelcyankalium bildet.

Das Verhalten des Methylenjodids, dieses zweifach substituirtten Methans, gegen Amine schien mir von ganz besonderem Interesse; denn hier bot sich alsbald Gelegenheit, die erzielten Resultate mit dem reichen Material zu vergleichen, welches die Forschungen auf dem benachbarten Gebiete in der Aethanreihe angehäuft haben. Aus diesen weiss man, dass, wenn sich in dem Aethan, dem Wasserstoff, 2 Atome Chlor, Brom oder Jod substituiren, in einem jeden Falle zwei isomere Verbindungen sich bilden, welche man in der Chlorreihe als *Aethylenchlorid* und *Aethylidenchlorid* unterscheidet und deren Structurverschiedenheit aus der Formel



erhellt. Sehr characteristisch ist das Verhalten dieser beiden Körper gegen Ammoniak, denn während man durch die Einwirkung dieses letzten auf die erstere Verbindung eine sich

direct davon ableitende Amidoverbindung, das Aethylendiamin
 $(\text{NH}_2)\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2(\text{NH}_2)$

erhalten hat, ist es bis jetzt nicht gelungen, aus dem zweiten — dem Aethylidenchlorid — ähnliche in einfacher Beziehung zu demselben stehende Derivate zu erzeugen. Das Ammoniak wirkt in der That erst bei hoher Temperatur auf das Aethylidenchlorid ein, und dann entstehen Verbindungen, welche, wie das Collidin u. andere, schon Producte einer tiefgreifenden Zersetzung sind. Minder durchschlagend, aber dennoch in hohem Grade bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Verbindungen, zu welchen man gelangt, wenn man das Verhalten der beiden isomeren Chloride zu den Aminen prüft.

Da nach den gegenwärtigen Auffassungen die Verschiedenheit der beiden Chlorverbindungen wesentlich darin besteht, dass in dem Aethylenchlorid je ein Chloratom an ein Kohlenstoffatom gekettet ist, während in dem Aethylidenchlorid die beiden Chloratome mit demselben Kohlenstoffatome verbunden sind, so dass also eine Methylgruppe intact bleibt, so folgt naturgemäss, dass man bei Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf das Methylenjodid, in welchem die beiden Jodatome ebenfalls mit einem Kohlenstoffatome verbunden sein müssen, nur Derivate erwarten darf, welche denen von dem Aethylidenchlorid abstammenden entsprechen müssen. Es dürfte also aus der Untersuchung der Methylen-derivate eine weitere Bestätigung auch der Ansichten erwartet werden, welche über die Aethylen- und Aethylidenverbindungen im Augenblicke geltend sind.

Es waren Betrachtungen dieser Art, welche mich diesem Gebiete der Forschung zugeführt haben. Beim Eindringen in dasselbe haben sich indessen die Wege nicht als allzuglatt erwiesen, auch erkennt man erst, wenn man einen Ueberblick gewonnen hat, den Umfang desselben. Desshalb möchte ich auch die auf den folgenden Seiten verzeichneten, noch sehr fragmentarischen Ergebnisse meiner Versuche, deren Unvollkommenheit Niemand besser als ich selber erkenne, nur als einen kleinen Beitrag zur Lösung der hier angeregten Fragen betrachtet wissen, indem ich der Hoffnung lebe, wenn

die Gunst des Geschickes es erlaubt, die angefangene Arbeit später weiter fortzusetzen. —

Noch will ich, ehe ich zur Einzelbeschreibung meiner Versuche übergehe, nicht unerwähnt lassen, dass das zu meiner Untersuchung angewandte Methylenjodid theilweise im hiesigen Laboratorium nach der vor Kurzem von A. Baeyer angegebenen Methode bereitet, theilweise aus der Fabrik chemischer Präparate von Herrn Kahlbaum bezogen wurde.

Es hatte das richtige Volumgewicht 3,345 und erstarrte in einer Kältemischung zu Krystallblättchen.

Einwirkung von Aethylamin auf Methylenjodid.

Bei meinen Untersuchungen über die Stickstoffverbindungen des Methylenjodids hat sich meine Aufmerksamkeit zunächst auf das Aethylamin als das am leichtesten zugängliche primäre Monamin gelenkt.

Reines Aethylamin, aus Diäthyloxamid gewonnen, wurde in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt. Nach einigen Stunden war das Methylenjodid vollkommen verschwunden und in dem Alkohol war neben dem jodwasserstoffsäuren Salze des Aethylamins noch das Salz einer anderen schwer flüchtigen Base gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Salzgemenge mit Kaliumhydrat im Wasserbade erwärmt, wobei das leicht flüchtige Aethylamin abdestillirte, während die schwer flüchtige Base als Oelschicht auf dem wässerigen Alkali aufschwamm.

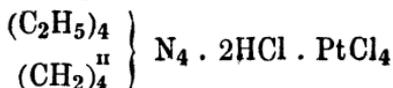
Diese Base wurde dann mit Aether aufgenommen, nach dessen Verdunsten sie als eine dickflüssige, schwach braun gefärbte Flüssigkeit zurückblieb. Diese ölartige Substanz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in allen Säuren, giebt aber keine krystallisirbare Verbindungen. Die eingedampfte salzsäure Lösung liefert aber mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Platinsalz, welches leider ebenfalls vollkommen amorph ist, aber grosse Beständigkeit zeigt und sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen lässt.

Die Analysen dieses Salzes führten zu folgenden Zahlen:

- I. 0,2169 Grm. Substanz gaben 0,0655 Grm. Platin, entsprechend 30,19 Proc. Platin.
- II. 0,4091 Grm. Substanz gaben 0,1235 Grm. Platin, entsprechend 30,18 Proc. Platin.
- III. 0,2932 Grm. Substanz lieferten 0,2482 Grm. Kohlensäure und 0,1288 Grm. Wasser, entsprechend 23,08 Proc. Kohlenstoff und 4,88 Proc. Wasserstoff.

Die hier angeführten Zahlen stimmen annähernd mit einer von der Theorie angezeigten Verbindung, die zu dem Hexamethylenamin von Butlerow in sehr naher Beziehung stehen würde.

Die Verbindung von der Formel



verlangt nämlich 30,8 Proc. Platin, 22,48 Proc. Kohlenstoff und 4,68 Proc. Wasserstoff. Die Eigenschaften dieser von mir erhaltenen Verbindung sind aber denen des Hexamethylenamins nicht ähnlich; während jenes fest und krystallinisch ist und sich mit einem Molecul Chlorwasserstoffsäure verbindet, ist die hier in Rede stehende Base flüssig und vereinigt sich mit zwei Moleculen Salzsäure. Da diese Substanz anders als in dem Platinsalze nicht fassbar war, und eine Reinigung in Form dieses Salzes einen grossen Aufwand an Material in Anspruch genommen haben würde, so habe ich vorläufig auf die weitere Untersuchung dieser Base verzichtet und lasse es daher dahingestellt sein, ob hier wirklich das in der Formel angedeutete Tetraäthyl-Tetramethylen-Tetramin vorliegt.

Angesichts dieser gerade nicht erfreulichen Resultate, welche durch Einwirkung von Aethylamin erzielt wurden, habe ich es vorläufig unterlassen, den entsprechenden Versuch mit Diäthylamin anzustellen und mich dem Studium des Verhaltens des Triäthylamins gegen Methylenjodid zugewendet, welches mich denn auch alsbald zu glatten und unzweideutigen Ergebnissen geführt hat.

Einwirkung von Triäthylamin auf Methylenjodid.

Erhitzt man Triäthylamin in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° , so findet nach einiger Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt. Diese Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch Zusatz von Alkali in unverändertem Zustande wieder ausgeschieden, zeigen also das Verhalten eines quartären Jodids. Einige Male aus Alkohol umkrystallisirt stellt sich dieser Körper in schönen, farblosen, quadratischen Tafeln dar, die leicht von beträchtlicher Grösse erhalten werden können.

Zwei Jodbestimmungen zeigten, dass diese Krystalle nichts anderes als eine directe Verbindung von 1 Molecul Methylenjodid mit 1 Molecul Triäthylamin sind.

- I. 0,3675 Grm. Substanz gaben 0,2323 Grm. AgJ, entsprechend 34,18 Proc. Jod.
- II. 0,4153 Grm. Substanz gaben 0,2640 Grm. AgJ, entsprechend 34,35 Proc. Jod.

Die Formel



verlangt 34,46 Proc. Jod.

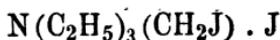
Derartige directe Vereinigungen von Haloidverbindungen zweiatomiger Radicale mit tertiären Basen sind zuerst von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hofmann ¹⁾, einem genauen Studium unterworfen worden. Seine Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die Verbindungen des Bromäthylens mit tertiären Stickstoff- sowohl wie Phosphor- und Arsen-Basen. Gelegentlich dieser ausführlichen Arbeit hat er auch beobachtet, dass sich Methylenjodid und Trimethylamin direct mit einander vereinigen.

Nach den von mir angeführten Versuchen verhält sich das Triäthylamin dem Trimethylamin vollkommen analog.

¹⁾ Hofmann, Chem. Gaz. 1858, 395.

Die Reaction ist eine ganz glatte; eine Abspaltung von Jodwasserstoffsäure, durch welche sich unter gleichzeitigem Entstehen von jodwasserstoffsaurem Triäthylamin anderweitige Producte bilden könnten, findet nicht statt. Ich erwähne dieses ausdrücklich, da eine derartige secundäre Reaction von Herrn Prof. Hofmann bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylamin beobachtet worden ist, bei welcher Reaction unter Abspaltung von Bromvinyl ganz beträchtliche Mengen von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin entstehen.

Im Sinne der von Prof. Hofmann früher mitgetheilten Betrachtungen muss die directe Verbindung des Methylenjodids mit Triäthylamin als Jodid einer jodhaltigen Base von der Formel



angesehen werden. Wie sich erwarten liess, wurde denn auch aus dieser Verbindung durch salpetersaures Silber nur die Hälfte des darin enthaltenen Jods gefällt. Mit Chlorsilber setzt sich das Salz gleichfalls in der Weise um, dass nur das eine Jodatom durch Chlor ersetzt wird.

Ein Theil des schönen quartären Jodids wurde in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber erwärmt, wobei die Umsetzung mit grosser Leichtigkeit erfolgt. Als die vom Jodsilber abfiltrirte und auf ein kleines Volum eingedampfte Flüssigkeit mit Platinchlorid versetzt wurde; fiel ein in prachtvollen Octaëdern krystallisirendes, jedoch in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz. Dieses Platinsalz lässt sich leicht in messbar grossen Krystallen erhalten, wenn man eine Mischung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einem Ueberschusse von Platinchlorid auf dem Wasserbade eindampft und dann vorsichtig eine Schicht Alkohol auf die Lösung giesst.

Die Analyse ergab genau die für das Platinsalz



erforderlichen Werthe.

- I. 0,3691 Grm. Substanz gaben 0,0824 Grm. Platin, entsprechend 22,3 Proc. Platin.
- II. 0,4349 Grm. Substanz gaben 0,0964 Grm. Platin, welche 22,06 Proc. Platin entsprechen.

Die Theorie verlangt 22,07 Proc. Platin.

Durch längeres Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd versuchte ich das im Radical befindliche Jodatome zu eliminieren, aber auch durch anhaltend fortgesetztes Kochen wollte es mir nicht gelingen, die jodfreie Base zu bekommen.

Das nach längerer Digestion mit Silberoxyd dargestellte Platinsalz lieferte genau dieselben Zahlen wie das nach dem Behandeln mit Chlorsilber gewonnene.

0,3034 Grm. Substanz lieferten 0,0673 Grm. Platin, entsprechend 22,1 Proc. Platin.

Einwirkung von Anilin auf Methylenjodid.

Anilin und Methylenjodid wirken in der Kälte nicht aufeinander ein, aber schon bei gelinder Temperaturerhöhung tritt eine so lebhaft Reaction ein, dass die ganze Masse ins Sieden kommt und nach einigen Augenblicken zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Wenn man in etwas grösserem Maassstabe arbeitet, thut man gut, das Methylenjodid in das im Wasserbade auf die nöthige Temperatur erwärmte Anilin tropfenweise einfließen zu lassen, sonst läuft man Gefahr, in Folge der starken Reaction den ganzen Inhalt des Gefässes herausgeschleudert zu sehen. Ich habe die Operation mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln in einer Retorte, die mit Rückflusskühler versehen war und in siedendes Wasser tauchte, ausgeführt. Die entstandene Krystallmasse wurde dann mit Wasser angefeuchtet und in üblicher Weise mit Wasserdämpfen destillirt, um etwa unverändert gebliebenes Methylenjodid und Anilin zu entfernen. Die wässrige Lösung der zurückgebliebenen Salze wurde alsdann mit Alkali versetzt und von Neuem mit Wasserdampf der Destillation unterworfen. Auf diese Weise ging das freigewordene Anilin über, während im Kolben eine öltartige Substanz zurückblieb, welche so dickflüssig war, dass ich erwartete, sie werde beim Erkalten zu einer festen Masse erstarren. Diese Erwartung ist indessen getäuscht worden, denn auch nach wochenlangem Stehen unter der Luftpumpe ist die Base flüssig geblieben.

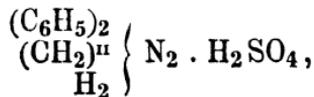
Zur weiteren Untersuchung wurde sie noch warm von der alkalischen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, da bei der Beschaffenheit des Körpers an eine Reinigung durch Destillation nicht zu denken war.

Der durch Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin entstehende Körper hat die Eigenschaften einer entschiedenen Base, löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren, bildet aber damit keine krystallisirende Verbindungen. Das Sulfat, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, lässt sich aber mit Alkohol als schwach krystallinischer Niederschlag ausfällen.

Um eine gewisse Garantie für die Reinheit der Base zu haben, wurde das Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol 3 Mal wiederholt. Erst dann wurde das Sulfat analysirt.

- I. 0,3306 Grm. Substanz gaben 0,6398 Grm. Kohlensäure und 0,1747 Grm. Wasser, entsprechend 52,74 Proc. Kohlenstoff und 5,84 Proc. Wasserstoff.
- II. 0,3870 Grm. Substanz gaben 0,3036 Grm. Bariumsulfat, entsprechend 10,91 Proc. Schwefel.
- III. 0,3318 Grm. Substanz gaben 0,2640 Grm. Bariumsulfat, entsprechend 10,87 Proc. Schwefel.

Diese Zahlen führen zu der Formel



welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C ₁₃	156	52,70	52,74	—	—
H ₁₆	16	5,41	5,84	—	—
N ₂	28	9,46	—	—	—
S	32	10,81	—	10,91	10,87
O ₄	64	21,62	—	—	—
	296	100,00			

Es war also nicht zu bezweifeln, dass hier ein Methylen-diphenyldiamin entstanden war.

Diese Verbindung hat in ihren Eigenschaften mit der von Herrn Prof. Hofmann ¹⁾ durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin dargestellten schön krystallisirten Base nicht die geringste Aehnlichkeit, sie gleicht aber in ihrem Verhalten vollkommen den isomeren Basen, die Hugo Schiff ²⁾ zuerst durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Anilin, und später dann aus Aethylidenchlorid und Anilin gewonnen hat.

Die Uebereinstimmung der Eigenschaften der von mir dargestellten Base und der von Schiff erhaltenen scheint zu der Annahme zu berechtigen, dass das Methylenjodid hier als eine Aldehydverbindung gewirkt hat.

Aus dem durch wiederholtes Ausfällen gereinigten Sulfat wurde die Base noch einmal frei gemacht, wobei sie aber ihre ursprünglichen Eigenschaften ganz unverändert behalten hatte. —

Lässt man Anilin auf Methylenjodid in der Weise einwirken, dass letzteres im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man einen basischen Körper von ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie das Methylen-diphenyldiamin, der sich aber von ihm dadurch unterscheidet, dass sein Sulfat aus wässriger Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Da diese Substanz keine krystallisirbare Verbindungen lieferte, so habe ich von ihrer weiteren Untersuchung Abstand genommen. Vermuthlich aber wird sich diese Verbindung als Dimethylen-diphenyldiamin erweisen. — In der Hoffnung, zu krystallinischen, für die Analyse besser geeigneten Verbindungen zu gelangen, habe ich Jodmethyl auf das Methylen-diphenyldiamin einwirken lassen, allein ohne den erwünschten Erfolg. Stets bildeten sich ölige Producte, die zur Analyse nicht gerade einladend waren.

Versuche, Methylenjodid auf Aethylanilin und Diäthylanilin einwirken zu lassen, hatten keinen besseren Erfolg, in

¹⁾ London R. Soc. Proc. X, 104.

²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 118; Ber. d. deutsch. chem. Ges. III, 412.

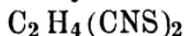
beiden Fällen bildeten sich klebrige, dickflüssige Producte, die zu weiterer eingehender Untersuchung nicht geeignet schienen.

Von besonderem Interesse schien mir das Studium der Einwirkung von Methylenjodid auf tertiäre aromatische Basen zu sein; es konnten da, ähnlich wie bei den tertiären Basen der Fettreihe, jodhaltige quartäre Verbindungen der aromatischen Reihe entstehen. Indessen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen derartige Reactionen eintreten, so dass es für den Augenblick zweifelhaft bleiben muss, ob die Gruppe der aromatischen Verbindungen überhaupt jodhaltige quartäre Glieder aufzuweisen hat.

Während ich mit der eben beschriebenen Arbeit beschäftigt war, habe ich auch noch einige Versuche mit Methylenjodid in anderer Richtung angestellt; auch über diese sei es mir schliesslich gestattet, noch einige Worte zu sagen.

Einwirkung von Sulfoeyankalium auf Methylenjodid.

Aus fast gleichzeitig veröffentlichten Versuchen von Buff ¹⁾ und von Sonnenschein ²⁾ ist es bekannt, dass sich Aethylenbromid und Sulfoeyankalium zu einem schön krystallisirten Körper — dem Sulfoeyanäthylen



umsetzen. Ein entsprechender Versuch in der Methylenreihe war bisher nicht ausgeführt worden.

Um das Sulfoeyanmethylen darzustellen, wurden 2 Mol. Sulfoeyankalium mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung zusammengebracht und 2—3 Stunden im Wasserbade mit aufrechtstehendem Kühler digerirt. Die Digestion darf nicht zu lange fortgesetzt werden, auch ist es rathsam, einen grossen Ueberschuss an Alkohol zu vermeiden, weil sich sonst, unter Entwicklung eines starken Geruches nach Blausäure,

1) Buff, Ann. Chem. Pharm. C, 229.

2) Sonnenschein, J. pr. Chem. LXV, 257.

eine braune harzartige Substanz bildet, welche das Product der Reaction in unerfreulicher Weise verunreinigt. [Bei der analogen Reaction in der Aethylreihe habe ich eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet.] Nach 2—3 Stunden erfolgt eine starke Absonderung von Jodkalium, und lässt man nunmehr den Inhalt des Kolbens ruhig erkalten, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung prachtvolle prismatische Krystalle aus, welche das zuerst niedergefallene Jodkalium als dicke Schicht bedecken. Diese Krystalle werden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei eine geringe Menge einer braunen harzartigen Substanz als unlöslicher Rückstand zurückbleibt. Durch Verdampfen des Alkohols liefert die Mutterlauge noch eine reichliche Ausbeute von denselben Krystallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper schneeweiss und erscheint je nach der Concentration der Lösung in langen Prismen, feinen Nadeln oder rhombischen Blättchen.

Die Analysen dieses wundervollen Körpers ergaben folgende Zahlen :

- I. 0,2952 Grm. Substanz gaben 0,3038 Grm. Kohlensäure und 0,0530 Grm. Wasser, entsprechend 28,06 Proc. Kohlenstoff und 1,98 Proc. Wasserstoff.
- II. 0,2764 Grm. Substanz gaben 0,2816 Grm. Kohlensäure und 0,0484 Grm. Wasser, entsprechend 27,78 Proc. Kohlenstoff und 1,98 Proc. Wasserstoff.
- III. 0,2321 Grm. Substanz gaben 0,8328 Grm. Bariumsulfat, entsprechend 49,26 Proc. Schwefel.
- IV. 0,2265 Grm. Substanz gaben 0,8132 Grm. Bariumsulfat, entsprechend 49,20 Proc. Schwefel.

Die Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Carius durch Einschliessen mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

Die angeführten analytischen Zahlen liessen keinen Zweifel darüber, dass hier das Methylensulfocyanat



vorlag.

Der eben gegebenen Formel entsprechen folgende Werthe:

Theorie			Versuch			
			I	II	III	IV
C ₃	36	27,69	28,06	27,78	—	—
H ₂	2	1,54	1,98	1,98	—	—
N ₂	28	21,54	—	—	—	—
S ₂	64	49,23	—	—	49,26	49,20
	130	100,00				

Das Sulfocyanmethylen ist in allen seinen Eigenschaften dem Sulfocyanäthylen vollkommen analog. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wobei es den Wasserdämpfen einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch ertheilt. Aus alkoholischer Lösung kann es leicht durch Wasser ausgefällt werden, wobei es sich in Gestalt feiner Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 102° (Normalthermometer von Geissler, uncorr.). Proben von verschiedenen Darstellungen und verschiedenen Krystallisationen zeigten immer denselben Schmelzpunkt.

Obgleich zwischen Zusammensetzung und Schmelzpunkt bei homologen Körpern noch keine eigentliche Gesetzmässigkeit aufgefunden worden ist, so beobachtet man doch im Allgemeinen, dass mit der Erhöhung des Moleculargewichtes auch der Schmelzpunkt steigt; hier zeigt sich aber die entgegengesetzte Erscheinung, insofern der Schmelzpunkt des Sulfocyanäthylens (90°) niedriger liegt. Dieser Umstand darf aber keinesweges befremden, wenn man bedenkt, dass z. B. auch bei den zweisäurigen Alkoholen, im Gegensatz zu dem Verhalten der einsäurigen, die Siedepunkte mit der Erhöhung des Moleculargewichtes fallen.

Ueberführung von Sulfoeyanmethylen in Disulfmetholsäure.

Bekanntlich hat Buff ¹⁾ durch Oxydation des Sulfoeyanäthylens die Disulfätholsäure erhalten; aus dem Sulfoeyanmethylen müsste der Analogie nach die Disulfometholsäure entstehen. Diese letzte Säure ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und auf vielerlei verschiedene Weisen dargestellt worden. Sie wurde im Jahre 1835 von Liebig entdeckt und als Methionsäure bezeichnet. Liebig ²⁾ erhielt sie durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aether. Untersuchungen über denselben Gegenstand wurden von Redtenbacher ³⁾ und Wetherill ⁴⁾ angestellt. Im Jahre 1855 fand Herr Prof. Hofmann ⁵⁾ in Gemeinschaft mit Buckton, dass dieselbe Säure bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetonitril und Acetamid entsteht. Sie unterwarfen diese Säure und ihre Salze einer genauen Untersuchung und bewiesen ihre Identität mit der Methionsäure von Liebig.

Diese Identität wurde später durch Versuche von Strecker ⁶⁾ bestätigt. Der letztgenannte Forscher fand endlich, dass die Disulfometholsäure auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Milchsäure entsteht.

Zur Vervollständigung dieser vielseitigen Forschungen habe ich versucht, die Disulfometholsäure durch Oxydation des Sulfoeyanmethylens zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde reines Sulfoeyanmethylen mit Salpetersäure oxydirt. Ich fand aber, dass, während die Oxydation des Sulfoeyanäthylens mit der grössten Leichtigkeit von statten geht, indem nur ganz geringe Mengen Schwefelsäure auftreten, man bei der Oxydation der entsprechenden Methylenverbindung einigen Schwierigkeiten begegnet, insofern sich bei Anwendung concentrirter Salpetersäure mit so-

1) Ann. Chem. Pharm. C, 232.

2) Liebig, Ann. Chem. Pharm. XIII, 35.

3) Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. XXXIII, 356.

4) Wetherill, Ann. Chem. Pharm. LXVI, 122.

5) Hofmann u. Buckton, Ann. Chem. Pharm. C, 129.

6) Strecker, Ann. Chem. Pharm. C, 199 u. CXVIII, 290.

gleich Schwefelsäure bildet, während nur geringe Mengen Disulfometholsäure entstehen. Lässt man aber ein Gemisch von verdünnter und concentrirter Salpetersäure einwirken, so muss man so lange erhitzen, dass auch jetzt nur Spuren der gesuchten Säure erzeugt werden, während die Hauptmenge der angewandten Substanz wieder zu Schwefelsäure oxydirt wird. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man dem gepulverten Sulfoeyanmethylen so viel conc. Salpetersäure zusetzt, als eben zur Auflösung nothwendig ist, kurze Zeit erhitzt und die Flüssigkeit alsdann auf dem Wasserbade eindampft. Hat man durch mehrmaliges Eindampfen die überschüssige Salpetersäure entfernt und kocht nun die wieder mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse von Bariumcarbonat, so erhält man nach dem Abfiltriren das Bariumsalz der Disulfometholsäure in schönen rechteckigen Blättern. Diese Krystalle haben genau das Aussehen und den eigenthümlichen Perlmutterglanz der Verbindung wie sie von Herrn Prof. Hofmann beschrieben sind. Das Bariumsalz ist in Alkohol unlöslich und lässt sich leicht aus wässriger Lösung damit ausfällen.

Einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 190° getrocknet lieferte dieses Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4522 Grm. Substanz gaben 0,3382 Grm. Bariumsulfat, entsprechend 43,96 Proc. Barium.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

Theorie	Versuch
Barium 44,05	43,96

Mit Freude benutze ich hier die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Hofmann den innigsten und wärmsten Dank auszusprechen für die wohlwollende Unterstützung, die er meinen Studien gewährt hat, denn nur durch seine Zuvorkommenheit ist mir überhaupt die Möglichkeit geboten worden, mich auf dem Gebiete der organischen Chemie auszubilden.
