

Zeitdauer	Drehung	Zeitdauer	Drehung
0 Minuten	+ 14 ^o 2'	80 Minuten	+ 2 ^o 24'
5 -	+ 13 ^o 12'	85 -	+ 2 ^o 20'
-	+ 11 ^o 2'	90 -	+ 2 ^o 10'
15 -	+ 10 ^o —	95 -	+ 2 ^o —
20 -	+ 9 ^o —	100 -	+ 1 ^o 8'
25 -	+ 8 ^o —	105 -	+ 1 —
30 -	+ 7 ^o 40'	110 -	+ 0 ^o 40'
35 -	+ 7 ^o —	115 -	+ 0 ^o 20'
40 -	+ 6 ^o 25'	120 -	— 0 ^o 00'
45 -	+ 5 ^o 40'	145 -	— 0 ^o 30'
50 -	+ 5 ^o —	150 -	— 0 ^o 48'
60 -	+ 4 ^o 24'	245 -	— 0 ^o 50'
65 -	+ 4 ^o 6'	290 -	— 3 ^o 30'
70 -	+ 3 ^o 38'	320 -	— 4 ^o —
75 -	+ 2 ^o 20'	420 -	— 4 ^o 40'

Ergebnisse von mehr Versuchen, wobei grössere Genauigkeit im Beobachten erzielt wird, werden später zur Mittheilung gelangen. Aus Serien, die sich bis jetzt auf Temperaturunterschiede von wenigen Graden und halber Säuremenge wie oben erstrecken, geht hervor, dass besonders der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit sehr gross ist.

Stuttgart, 13. August, chem. Laboratorium d. techn. Hochschule.

419. C. Counciler: Kohlensaures Methyl.

(Eingegangen am 15. August.)

Das kohlen-saure Methyl war bisher nicht bekannt. Ich versuchte dasselbe durch Einwirkung von Jodmethyl auf kohlen-saures Silber im zugeschmolzenen Rohre zu erhalten; die Reaktion ist hierbei jedoch zu heftig, und schon in der Kälte erfolgte starke Detonation. Auch aus chlorkohlensaurem Methyl und Natriummethylat bekam ich kein brauchbares Produkt. Dagegen gelangte ich leicht zum Ziele, wenn ich das rohe, wasserhaltige, chlorkohlensaure Methyl längere Zeit über Bleioxyd am aufsteigenden Kühler erhitzte, sodann abdestillirte und den entstandenen Aether durch mehrfaches Fraktioniren und Ausschütteln mit Wasser reinigte. Auf ganz dieselbe Weise hat Medlock ¹⁾ kohlen-saures Amyl aus chlorkohlensaurem Amyl dargestellt. Der mit Chlorcalcium entwässerte Kohlensäuremethyläther ist nur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 69, 217.

schwer von den letzten Spuren chlorkohlensauren Methyls durch wiederholte Destillation über Bleioxyd zu befreien. Er siedet bei 92 — 97°, ist dem kohlensauren Aethyl sehr ähnlich, jedoch schwerer als Wasser; sein specifisches Gewicht ist 1.069 bei 22° C. Er ist brennbar und mischt sich mit Aethylalkohol, Methylalkohol und Aether, nicht aber mit Wasser.

Verbrennung: 0.380 g gaben:

	0.5635 CO ₂	=	0.1537 C	=	40.45 pCt. C
und	0.2415 H ₂ O	=	0.0267 H	=	7.03 - H.
	Gefunden		Berechnet für (CH ₃) ₂ CO ₃		
	C	40.45 pCt.		40.00 pCt.	
	H	7.03 -		6.67 -	

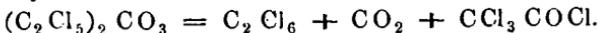
Leitet man trocknes Chlor durch kohlensaures Methyl, welches von starkem, direktem Sonnenlicht getroffen wird, so entwickelt sich Chlorwasserstoff in Strömen, und es entstehen bei mehrtägiger Einwirkung farblose Krystalle von kohlensaurem Perchlormethyl, (CCl₃)₂ CO₃. Nachdem die ganze Masse fest geworden ist, verjagt man das beigemengte Chlor und Chlorwasserstoffgas durch einen Strom von trockner Kohlensäure, presst zwischen Fließpapier ab, wäscht mehrmals mit wenig absolutem Aether, presst wieder ab und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Das so gereinigte, kohlensaure Perchlormethyl schmilzt und erstarrt bei 78 — 79°, verflüchtigt sich zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, hat einen unangenehmen, erstickenden Geruch und greift die Schleimhäute heftig an; im Uebrigen ähnelt es dem kohlensauren Perchloräthyl. In absolutem Aether löst es sich unverändert und kann daraus leicht umkrystallisirt werden.

Verbrennung: 0.2315 g gaben 0.1015 g CO₂ = 0.0277 g C = 11.97 pCt. C und nur Spuren von Wasser.

Chlorbestimmung nach Carius: 0.331 g gaben 0.9568 g Ag Cl, entsprechend 0.2366 g Cl = 71.48 pCt. Cl.

	Gefunden		Berechnet für (CCl ₃) ₂ CO ₃
C	11.97 pCt.		12.12 pCt.
H	0 -		0 -
Cl	71.48 -		71.72 -

Nach Malaguti ¹⁾, der das kohlensaure Perchloräthyl darstellte, zerfällt dasselbe beim Erhitzen in Perchloräthan, Kohlensäure und Trichloracetylchlorid:



¹⁾ Ann. Chim. Phys. 16, 30.

Analog hoffte ich aus kohlensaurem Perchlormethyl Perchlor-
methan, Kohlensäure und Chlorformylchlorid zu erhalten:



von letzterem erwartete ich, dass es mit dem bekannten Chlorkohlen-
oxyd isomer, nicht identisch sein werde. Das kohlensaure Perchlor-
methyl verhält sich jedoch insofern von der correspondirenden Aethyl-
verbindung verschieden, als es sich unter gewöhnlichem Druck beim
Erhitzen unzersetzt verflüchtigt. Erst durch Erhitzen im zuge-
schmolzenen Rohre auf über 200° findet eine theilweise Zersetzung
statt. Mit der Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte bin
ich beschäftigt.

Leipzig, Wiedemann's Laboratorium, 13. August 1880.

420. Peter Claesson und Carl F. Lundvall: Ueber die Einwir- kung von Ammoniak und Aminbasen auf Methyl- und Aethylsulfat.

(Eingegangen am 15. August.)

In der denkwürdigen Abhandlung von Dumas und Peligot über
Methylalkohol ist auch die Einwirkung von Ammoniak auf Methylsulfat
Gegenstand der Untersuchung ¹⁾. Nach ihnen verläuft die Reaktion
in folgendem Sinne: $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$;
es entsteht amidosulfonsaures Methyl, von ihnen Sulfomethylan ge-
nannt, und Methylalkohol. Später hat Strecker ²⁾ dieselbe Reaktion
bei Aethylsulfat ausführlicher untersucht. Es entsteht nach ihm das
Ammoniumsalz einer eigentümlichen Säure, Aethaminschwefelsäure,
 $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4, 4\text{SO}_3 + \text{NH}_3$. Bei der Destillation dieses Salzes mit
Kalilauge wurde sowohl Ammoniak wie Aethylamin erhalten. Diesem
zufolge ist anzunehmen, dass die Reaktion nicht so einfach vor sich
geht, wie Dumas und Peligot angenommen haben. Wir haben
daher diese Untersuchungen wieder aufgenommen und erweitert, be-
sonders weil uns ganz reine Anfangsmaterialien zu Gebote standen,
und wir erlauben uns hiermit kurz die Resultate unserer Untersuchen-
gen der Gesellschaft vorzulegen.

Die Methyl- und Aethyloxyde der Schwefelsäure wurden nach der
Angabe des einen von uns ³⁾ dargestellt: das Methylsulfat durch De-
stillation der wasserfreien Methylätherschwefelsäure im Vacuum und
nachfolgende wiederholte Rektifikation, das Aethylsulfat durch Extrak-
tion einer Mischung von Nordhäuser Vitriolöl und Aethylalkohol mit
Chloroform und nachheriger Rektifikation im Vacuum.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 58, 32.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 75, 46.

³⁾ Journ. pr. Ch. [2], 19, 231.