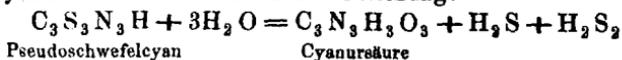


Temperatur theilweise in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt wurde. Die Cyanursäure entsteht nach der Gleichung:



Ihre Bildung beweist, dass das Molekül des Pseudoschwefelcyan drei Kohlenstoffatome enthält.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

#### 104. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinverbindungen.

(Eingegangen am 11. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

##### II.

#### Ueber die Chlor- und Bromnitro-Aether des Glycerins.

In seiner Eigenschaft als dreiatomiger Alkohol muss das Glycerin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  mit der Salpetersäure ( $\text{NO}_2 \cdot \text{HO}$ ) so gut, als mit anderen einbasischen Säuren, als Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w. drei verschiedene Aether bilden:

Mononitro-Glycerin oder Glycerinmononitrit  $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup (\text{HO})_2 \\ \diagdown (\text{NO}_2)\text{O} \end{matrix}$

Dinitro-Glycerin oder Glycerindinitrit  $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup (\text{HO}) \\ \diagdown [(\text{NO}_2)\text{O}]_2 \end{matrix}$

Trinitro-Glycerin oder Glycerintrinitrit  $\text{C}_3\text{H}_5 [(\text{NO}_2)\text{O}]_3$ .

Von diesen drei Derivaten ist das letztere allein bekannt. Es ist das der Körper, der mit Unrecht Nitroglycerin genannt wird, und der in den letzten Jahren eine so schreckliche und traurige Berühmtheit erlangt hat.

Man darf nicht hoffen, den Mononitro- und den Dinitro-Aether des Glycerins durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin zu erhalten. Diese beiden Körper wirken sehr heftig aufeinander ein, und unter den Bedingungen, unter welchen sich die Aetherbildung vollzieht, ist die Reaction eine vollständige und es entsteht bekanntlich das Trinitro-Derivat.

Ich habe mich bemüht, diese Lücke auszufüllen, indem ich nicht das Glycerin selbst, sondern seine unvollständigen Chlorwasserstoffsäure-Aether, das Mono- und Dichlorhydrin der Einwirkung von Salpetersäure unterwarf.

Man verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Nitroglycerins; in eine zweckmässig abgekühlte Mischung von nahezu gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Mono- oder Di-Chlorhydrin in kleinen Portionen eingetragen; man schüttelt dann heftig um; die beiden Flüssigkeiten vermischen sich, ohne gelöst zu werden, und nach einiger Zeit schwimmt das Chlor-nitroglycerin als ölige Schicht oben auf der Flüssigkeit.

Diese Reactionen verlaufen sehr ruhig und die sie begleitende Wärmeentwicklung ist, namentlich bei dem Dichlorhydrin, ziemlich gering.

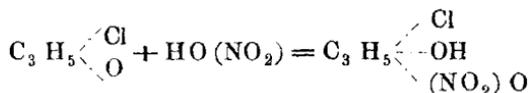
Nach Vollendung der Reaction giesst man das Ganze in eine grosse Quantität kalten Wassers; es fällt ein farbloses, sehr dichtes Oel aus, das man mit kohlenurem Natron wäscht und dann über Chlorcalcium trocknet. Das Monochlordinitrin ( $C_3H_5$ )  $(NO_2)_2Cl$  bildet sich ausserdem unter einem ziemlich bemerkenswerthen Umstande, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin ( $C_3H_5$ )  $Cl$  O.\*)

Das Epichlorhydrin verbindet sich bekanntlich additionell nicht nur mit den Wasserstoffsäuren der Halogene HCl, HBr, HI, sondern auch mit einigen Oxyssäuren, Essigsäure, unterchloriger Säure u. s. w. Ich kam deshalb auf den Gedanken, dass dasselbe auch bei der Salpetersäure stattfinden möchte, zumal da die Salpetersäure und unterchlorige Säure, für so entfernt stehend sie früher gehalten wurden, nicht ohne gewisse Analogieen sind.

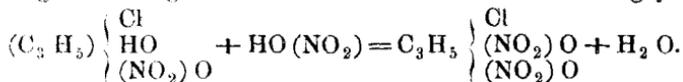
Der Versuch hat meinen Erwartungen entsprochen.

Epichlorhydrin verbindet sich lebhaft und energisch mit rauchender Salpetersäure, die beiden Flüssigkeiten lösen sich unter bedeutender Erhitzung in einander.

Wenn man nicht Sorge trägt, gut abzukühlen, so findet unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe eine Oxydation statt. Das unmittelbare Product dieser Einwirkung ist das Monochlormononitroglycerin.



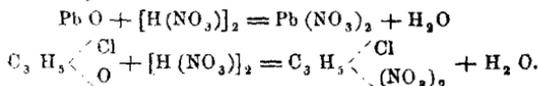
Durch die letztere Einwirkung der Salpetersäure wird die Aetherbildung vollständig und es bildet sich Monochlordinitroglycerin:



Ich bin dabei folgendermaassen verfahren:

Man lässt in rauchende, mittelst gestossenen Eises oder Schnees abgekühlte Salpetersäure in kleinen Portionen Epichlorhydrin eintropfen. Wenn man langsam arbeitet, d. h. immer sehr kleine Portionen einträgt und darauf achtet, nicht eher eine neue Quantität des Productes

\*) Diese Reaction kann auch auf eine viel einfachere Weise aufgefasst werden. Das Epichlorhydrin ist — vergleichungsweise — ein wasserfreies Oxyd; und ebenso wie die wasserfreien Oxyde muss es mit Säuren unter Wasseraustritt Salze geben.



hinzuzufügen, als die Flüssigkeit sich gut abgekühlt hat, so findet gar keine Gasentwicklung statt.

Die Säure mit dem in Lösung befindlichen Product wurde in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen; es schied sich ein farbloses, sehr schweres Oel aus; nachdem ich mich versichert hatte, dass die Bildung von Salpetersäure-Aether vollständig vor sich gegangen sei, unterwarf ich das Product den oben für das Bi- und Monochlorhydrin angegebenen Bedingungen, d. h. der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Product wurde dann mit Soda behandelt und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

Die Eigenschaften der Chlornitroäther des Glycerins sind denen, welche das Trinitroglycerin kennzeichnen, analog, nur dass ihre Handhabung nicht mit derselben Gefahr verbunden ist, da sie viel weniger reich an Sauerstoff und Stickstoff sind; obgleich sehr verbrennlich, explodirt keiner von ihnen durch blossen Stoss.

Dichlormononitrin\*)  $(C_3H_5) \left\{ \begin{array}{l} Cl_2 \\ (NO_2) O \end{array} \right.$  stellt eine farblose Flüssigkeit von öligem Consistenz vor, die einen stechenden, aber nur schwachen Geruch nach salpetriger Säure besitzt und einen süssen durchdringenden Geschmack hat; sie ist unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w.; bei  $+10^0$  ist ihre Dichtigkeit = 1,4650.

Beim Erhitzen destillirt die Verbindung ein wenig über dem Siedepunkt des Dichlorhydrins gegen  $180-190^0$ , — es ist bekannt, dass die Salpetersäureäther der einatomigen Alkohole im Allgemeinen eine Flüchtigkeit haben, die von derjenigen der entsprechenden Alkohole wenig verschieden ist — zugleich zersetzt sie sich theilweise und färbt sich, unter Abgabe von salpetrigsauren Dämpfen, gelb.

An der Luft auf einem Platinblech erhitzt verbrennt sie lebhaft mit weisser Flamme.

Kaustisches Kali greift den Körper selbst in concentrirter wässriger Lösung weder in der Kälte noch beim Erhitzen an. In alkoholischer Lösung greift es ihn heftig an; es bildet sich salpetersaures Kalium, Chlorkalium, Epichlorhydrin und schliesslich Glycerin.

Jodwasserstoffsäure greift ihn in wässriger, heisser Lösung ebenso an, wie das Nitroglycerin: es wird Jod frei. Schwefelwasserstoffschwefelammonium, in alkoholischer Lösung, zersetzt ihn schnell unter Abscheidung von Schwefel. Aus der filtrirten, zur Hälfte eingedampften Flüssigkeit scheidet sich nach dem Zusatz von Wasser ein geschwefeltes dickes Oel ab, dichter als Wasser, von gelber Farbe; es zersetzt

\*) Diese Verbindung würde sich auch direct durch Verbindung von Chlor mit Allyl-Nitrat erhalten lassen. Da ich diesen Körper nicht zu meiner Verfügung habe, konnte ich diese Reaction noch nicht ausführen.

sich unter Einwirkung der Wärme. Diese Verbindung ist wahrscheinlich ein Schwefelwasserstoff-Dichlorhydrin  $C_3H_5 \begin{cases} Cl_2 \\ HS \end{cases}$ . Ich werde später auf diese Reaction zurückkommen

Monochlordinitrin  $(C_3H_5)Cl(NO_3)_2$ . Seine Eigenschaften entsprechen denen der vorigen Verbindung, nur ist es dicker und klebriger. Seine Dichtigkeit bei  $+9^0$  beträgt 1,5112. Die Verbindung ist nicht flüchtig. An der Luft auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit intensiver, stark leuchtender, weisser Flamme. Gegen Reagentien verhält sie sich wie das Dichlormononitrin.

Es ist bemerkenswerth, dass die Dichtigkeit der Chlorwasserstoff-Salpetersäure- und Chlorsalpetersäure-Aether des Glycerins grösser wird, je mehr  $NO_3$  und je weniger Chlor sie enthalten:

	Dichtigkeit
$(C_3H_5)Cl_3$ . . . . .	1,347 — 1,417
$(C_3H_5)Cl_2(NO_3)$ . . . . .	1,465
$(C_3H_5)Cl(NO_3)_2$ . . . . .	1,5112
$(C_3H_5)(NO_3)_3$ . . . . .	1,595 — 1,600

Alle vorbergehenden Körper, die beschrieben sind, sind auch analysirt.

Das Dibromhydrin, Epibromhydrin und Chlorbromhydrin verhalten sich gegen Salpetersäure wie die entsprechenden gechlorten Verbindungen; das ist nicht der Fall, was das Chlor- und Brom-Jodhydrin betrifft: es ist bekannt, dass das alkoholische Bijodür von concentrirter Salpetersäure zersetzt wird; Chlor- und Brom-Jodhydrin, ebenfalls der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ausgesetzt, verhalten sich wie die entsprechenden einfachen gechlorten und gebromten Verbindungen, indem dabei Jod frei wird.

Ich werde später in einer vollständigen Abhandlung, die ich über die Glycerin-Derivate zu verfassen Willens bin, diese Bromsalpetersäure- und Chlorbromsalpetersäure-Aether des Glycerins beschreiben und zugleich dann in dieser Mittheilung die Einzelheiten über die Analysen der beschriebenen Verbindungen veröffentlichen.

Schliesslich will ich bemerken, dass die Analogie, welche zwischen dem Glycerin-Dichlorhydrin und Glycol-Monochlorhydrin  $(C_2H_4)(OH)Cl$ , dem Epichlorhydrin  $(C_3H_5)ClO$  und dem Aethylenoxyd  $(C_2H_4)O$  besteht, mich zu der Hoffnung berechtigt, dass diese Glycolderivate sich gegen Salpetersäure ebenso verhalten werden, wie die entsprechenden Glycerinderivate, also Salpetersäure- und Chlorsalpetersäure-Aether des Glycols  $C_2H_4 \begin{cases} Cl \\ NO_3 \end{cases}$  und  $(C_2H_4)(NO_3)_2$  geben werden.

Ich behalte mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

## III.

## Directe Vereinigung der Allylverbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure.

Es ist bekannt, mit wie grosser Leichtigkeit die Allylverbindungen im allgemeinen Moleküle Chlor und Brom durch Addition binden; dasselbe gilt für andere aequivalente Molekülcomplexe, namentlich für das Chlorjod  $\text{JoCl}$  und die unterchlorige Säure  $(\text{HO})\text{Cl}$ ; die Allylverbindungen vereinigen sich sämmtlich mit diesen beiden Körpern. Diese Additionserscheinungen können im allgemeinen sehr leicht realisiert werden und die bei dem Process stattfindende ziemlich starke Wärmeentwicklung deutet selbst auf eine ziemlich grosse Verwandtschaft hin.

Es bilden sich unter diesen verschiedenen Umständen Aether des Glycerins.

a) Chlorjod ( $\text{Cl J}$ ). (Ich habe diesen Körper in wässriger Lösung angewandt.)

Allylalkohol ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) $\text{HO}$  vereinigt sich um so viel leichter mit Chlorjod, als beide Körper in Wasser löslich sind, und sich innig mischen können; das Chlorür entfärbt sich unmittelbar und es findet eine starke Wärmeentwicklung statt. Um die Einwirkung zu mässigen, trägt man die Lösung von Chlorjod in kleinen Portionen in mit Wasser verdünnten Allylalkohol ein.

Die Flüssigkeiten mischen sich, entfärben sich und nach einiger Zeit sondert sich das Product am Boden des Gefässes als farblose sehr dicke Oelschicht aus.

Diese Reaction eignet sich zu einem Vorlesungsversuch, der sehr leicht, interessant und instructiv auszuführen ist, wie die Additionserscheinungen.

Das so erhaltene Chlorjodhydrin ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) $(\text{OH})\text{JoCl}$  besitzt dieselben Eigenschaften wie dasjenige, welches Hr. Reboul durch directe Vereinigung von Jodwasserstoffsäure mit Epichlorhydrin erhalten hat. \*)

Mit Bromallyl  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{Br}$  giebt Chlorjod Chlorbromjodhydrin ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Br} \cdot \text{Cl} \cdot \text{J}$  ein sehr dichtes, farbloses Oel, das sich aber am Licht bräunt, wie das die Jodverbindungen im Allgemeinen thun. Ich habe den Körper auch durch Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Chlorjodhydrin ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) $(\text{HO})\text{ClJ}$  erhalten und durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Bromjodhydrin ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) $\text{HO} \cdot \text{Br} \cdot \text{J}$ .

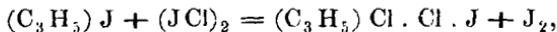
In einer speciellen Mittheilung werde ich auf diese interessante Verbindung zurückkommen.

\*) Reboul, Ann. d. Chem. u. Phys. LX, p. 29.

Auch das Chlorallyl  $C_3H_5 \cdot Cl$  verbindet sich lebhaft mit Chlorjod; wenn man es mit einer Lösung dieses Körpers behandelt, so fällt das Chlorallyl, welches anfänglich obenschwimmt, bald auf den Boden der Flüssigkeit.

Man erhält so Dichlorjodhydrin  $(C_3H_5)_2Cl \cdot Cl \cdot J$ , eine Verbindung, die ich auch durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Chlorjodhydrin  $(C_3H_5)_2Cl(OH)J$  erhalten habe.

Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass Hr. Simpson\*) früher diesen selben Körper durch Einwirkung von Chlorjod auf Jodallyl dargestellt hat:



aber das bei dieser Operation in grosser Menge freiwerdende Jod complicirt und erschwert die Reinigung des Products.

#### b) Unterchlorige Säure $(HO)Cl$ .

Bromallyl  $(C_3H_5)_2Br$  verbindet sich lebhaft mit dieser Säure; man behandelt das Bromür mit einer wässrigen Lösung derselben und muss dabei Sorge tragen, gut abzukühlen, weil eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet.

Auf diese Weise wird Chlorbromhydrin  $(C_3H_5)_2Br \cdot (OH) \cdot Cl$  gebildet, derselbe Körper, den Reboul\*\*) durch Vereinigung von Salzsäure und Epibromhydrin  $(C_3H_5)_2BrO$ , oder von Bromwasserstoffsäure mit Epichlorhydrin erhalten hat. Die Verbindung siedet constant bei  $195-197^0$ , ihre Dichtigkeit ist bei  $+ 9^0 = 1,7641$ .

Die Reaction verläuft sehr glatt.

Auch Chlorallyl  $(C_3H_5)_2Cl$  verbindet sich sehr energisch mit unterchloriger Säure. Wegen der grossen Flüchtigkeit dieses Chlorürs (Siedep. =  $47^0$ ) muss man gut kühlen. Anfangs schwimmt es auf der Flüssigkeit, nachdem die Einwirkung einige Augenblicke gedauert hat, sinkt es zu Boden und stellt eine ölige, farblose, sehr dichte Flüssigkeit vor, die aus einem Gemenge von unverändertem Chlorallyl und seinem Additionsproduct, dem Dichlorhydrin  $(C_3H_5)_2Cl(OH)Cl$  besteht. Man kann beide Körper leicht durch Destillation von einander trennen.

Die Verbindung hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des eigentlichen Dichlorhydrins; sie siedet zwischen  $175$  und  $180^0$ , und hat bei  $+ 9^0$  eine Dichtigkeit von  $1,3699$ .

Mit kaustischem Kali, in wässriger concentrirter Lösung, bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Epichlorhydrin.

Allylalkohol verbindet sich auch sehr leicht und unter bedeu-

\*) Simpson, Ann. d. Chem. u. Phys. CXXXVI, p. 141.

\*\*) Angef. Abhandl. p. 28.

tender Erhitzung mit unterchloriger Säure; es wird bei dieser Reaction wahrscheinlich Monochlorhydrin ( $C_3H_5$ )  $(HO)_2Cl$  gebildet.

Alle Körper, von denen in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, sind analysirt worden.

### 105. L. Henry: Durchsichtigkeit von Schwefelblei in dünnen Blättern.

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Man kann behaupten, dass es keinen absolut undurchsichtigen Körper giebt; in Bezug auf das Durchgehen des Lichts giebt es nur geringere oder grössere Unterschiede zwischen ihnen. Thatsächlich werden die Körper, die wir als die undurchsichtigsten zu betrachten gewohnt sind, in hinreichend dünnen Blättern durchsichtig, oder wenigstens durchscheinend. Dies gilt z. B. für verschiedene Metalle, für Silber, Gold, Platin u. s. w.

Das Galen oder das metallische Schwefelblei hat mir eine neue Bestätigung für diese Thatsache gegeben: in sehr dünnen Scheiben ist das Schwefelmetall durchsichtig und zwar lässt es ein bräunlich-gelbes, glänzendes Licht hindurch. Es sind bisher nur zwei durchsichtige Sulfüre bekannt, Schwefelquecksilber (Zinnober) und Schwefelarsen (Auripigment). Ich glaube, dass das Schwefelblei das erste Beispiel eines Sulfürs mit eigentlichem Metallglanz ist, das durchsichtig ist. Es schien mir, dass diese Thatsache nicht mit Stillschweigen übergangen zu werden verdiente.

Im letzten Jahre, im Lauf meiner Untersuchungen über die Darstellung von Nitrilen durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Amide, war es, wo ich das Schwefelblei in diesem Zustande kennen gelernt habe. Das Acetonitril, das man unter diesen Umständen erhält, ist stark mit Schwefelwasserstoff beladen; um es von diesem zu befreien, habe ich es mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Natron behandelt und ausserdem mit Bleiglätte in Berührung gelassen. Am anderen Morgen waren die Flaschen, in denen ich diese Digestion vorgenommen hatte, innen mit einer zusammenhängenden, sehr dünnen Schicht von Schwefelblei, von einem dunklen Grau, völlig metallisch und durchsichtig, bekleidet.

Dieselbe Erscheinung hat sich verschiedentlich unter denselben Umständen wiederholt.

### 106. A. Ladenburg: Ueber Zinnverbindungen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor Kurzem hatte ich die Ehre, der Chem. Gesellschaft eine kleine Abhandlung vorzulegen, worin ich die Gründe entwickelt habe, die