

### 151. Ad. Cläus: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin.

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Ueber diese Reaction hat Hr. Carius in dem 8. Hefte dieser Berichte, Seite 393, den Anfang neuer Untersuchungen angekündigt, und dabei einige vorläufige Mittheilungen gegeben, die mich zu einer kurzen Erwiderung veranlassen. —

Was zunächst das von Hrn. Carius als Dibromchloraceton beschriebene Product ( $C_3H_2Cl_2Br_2O$ ) anbetrifft, so wäre es ganz gewiss ein im höchsten Grade auffallender Hergang, wenn aus Dichlorhydrin durch Einwirkung von Brom ohne Gegenwart von Wasser\*) ein Derivat des Acetons entstehen sollte. Und abgesehen davon, dass sich in Hrn. Carius's Angaben auch absolut kein Grund finden lässt, der zum Beweis der Aceton-Natur dieses Körpers dienen könnte, widersprechen der Erklärung des Hergangs, so wie sie Hr. Carius jetzt versucht hat, direct die Erfahrungen, die ich bei öfters wiederholter Ausführung gemacht habe. Denn während nach der von Hrn. Carius, Seite 393 dies. Ber., entwickelten Gleichung für jedes gebildete Molekül der Verbindung ( $C_3H_2Cl_2Br_2O$ ) zwei Moleküle Dichlorhydrin unverändert bleiben mussten, habe ich niemals eingermassen bedeutende Mengen desselben unter den resultirenden Producten nachweisen können; und in dieser Beziehung stimmen auch alle früheren Versuche von Hrn. Carius und ebenso die von Hrn. Wolff mit den meinigen vollkommen überein. Ich will hiermit durchaus keinen Zweifel an der Richtigkeit der von Hrn. Carius ausgeführten Analysen aussprechen: es ist ja immerhin möglich, dass sich unter bestimmten, modificirten Umständen ein Körper von ähnlicher Zusammensetzung\*\*), wie die des Dichlordibromacetons ist, wenigstens in geringer Menge bilden könnte. — Allein dass das als Hauptproduct der Reaction, so wie sie bisher immer von uns ausgeführt worden ist, entstehende Oel, welches beim Zusammenkommen mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat erstarrt, die ihm neuerdings von Hrn. Carius zugeschriebene Zusammensetzung und die entsprechenden Eigenschaften besäße, das möchte der folgenden Ueberlegung gegenüber doch wohl kaum als glaublich erscheinen können. Für das von Hrn. Wolff analysirte Bromdichlorhydrinhydrat hat nämlich Hr. Carius selbst die Bestimmung der Krystallform ausgeführt und dafür doch gewiss Krystalle angewandt, von deren, wenigstens annähernder Reinheit er sich überzeugt hatte. — Aber Hr. Wolff fand in diesen Krystallen den Koh-

\*) Hr. Carius giebt jetzt selbst die früher von ihm und von Hrn. Wolff so lebhaft bestrittene Thatsache als richtig zu, dass bei der Bromirung des Dichlorhydrins mit oder ohne Zusatz von Wasser die gleichen Producte erhalten werden.

\*\*) Für einen solchen Körper würden sich wohl auch noch andere Interpretationen finden lassen. Wenigstens müsste die von Hrn. Carius angegebene Ueberführbarkeit desselben in Dichlorhydrin durch Jodwasserstoff gegen die Auffassung als Derivat des Acetons sprechen! —

lenstoffgehalt = 15,91  $\%$ , das wäre über 6  $\%$  mehr, als dem Dichlor-dibromacetonhydrat entspricht, und beiläufig eine Differenz um  $\frac{2}{3}$  des Kohlenstoffgehaltes, also ein Fehler, den man doch selbst für einen wenig Geübten nicht wohl annehmen könnte! Und doch sagt Hr. Carius von seinem 4 fach substituirten Aceton: „Dieselbe Substanz ist in nicht reinem Zustande von Hrn. Wolff erhalten und als Bromdichlorhydrinhydrat ( $C_3H_5Cl_2BrO + OH_2$ ) beschrieben!“ Ja selbst wenn man auch die Möglichkeit eines solchen analytischen Fehlers (der bedeutenden Differenzen im Bromgehalt nicht weiter zu gedenken) zugeben wollte, so entstände die weitere Frage: was ist es denn nun eigentlich gewesen, was Hr. Wolff als sogenannten Propylphycit erhalten und untersucht hat? Denn Hr. Wolff giebt ausdrücklich (Annal. Chem. u. Pharm. CL, 40) an, zur Darstellung des reinen Propylphycits das krystallisirte Hydrat verwendet zu haben — und nach Hrn. Carius's neuester Untersuchung entsteht bei dessen Zersetzung durch Baryhydrat im Wesentlichen nur Ameisensäure, Glycolsäure, Kohlensäure und Essigsäure! Und nur bei Anwendung concentrirter Lösung (was aber bei Hrn. Wolff's Untersuchungen nie der Fall war) fand Hr. Carius daneben Oxalsäure und eine amorphe Substanz, die er aber bis jetzt wenigstens noch nicht als den Propylphycit angesprochen hat!

Nachdem Hr. Carius alle die thatsächlichen Einwendungen, die ich gegen seine früheren Untersuchungen über den sogenannten Propylphycit geltend machen musste, und die er theils selbst, theils durch Hrn. Wolff längere Zeit zu bestreiten suchte, nun selbst als berechtigt erkannt hat, scheint er, seiner letzten Mittheilung in diesen Berichten zu Folge, nur noch die eine Angabe von mir in Zweifel ziehen zu wollen: dass nämlich aus der leicht veränderlichen, im Uebrigen aber wenig characterisirten Masse, in der er den Propylphycit gefunden zu haben glaubte, durch Oxydation Glycerinsäure entsteht: mit anderen Worten, dass die von ihm als Propylphycitsäure beschriebene Substanz nichts anderes als die bekannte Glycerinsäure ist. —

Wenn Hr. Carius in dieser Beziehung am Schlusse seiner Mittheilung (diese Ber. S. 396) sagt: „Ich . . . kann wenigstens das schon jetzt constatiren, dass die bei Zerlegung mit Baryhydrat auftretenden Säuren keine andern als die oben nachgewiesenen sind, . . . Glycerinsäure oder deren Aldehyd, deren Vorhandensein Hr. Claus wiederholt behauptet, habe ich nie nachweisen können“ — so muss ich zur Präcisirung der discutirten Frage dazu bemerken, dass ich die Säuren, die sich bei der Zersetzung des mit Brom behandelten Dichlorhydrins durch Baryhydrat bilden, und auf die ich zuerst aufmerksam

gemacht habe\*), niemals näher untersucht habe; Glycerinsäure wenigstens habe ich nie unter diesen Producten nachgewiesen zu haben behauptet, wohl aber habe ich die letztere aus dem Product, welches nach Entfernung der von Hrn. Carius jetzt betonten Säuren resultirte, durch Oxydation (theils mit Salpetersäure, theils in geringerer Menge durch den Sauerstoff der Luft) erhalten. — Vor 2 Jahren (Annal. Chem. u. Pharm. CXLVII, 122) folgte auf meine damaligen Mittheilungen eine Entgegnung Hrn. Carius's mit den Worten: „Eine krystallisirbare Salze bildende Säure ausser der genannten Oxalsäure, habe weder ich, noch Hr. Wolff jemals im rohen Propylphycit, noch leider auch durch Oxydation desselben in irgend einer Art erhalten können etc.“ Den ersten Theil dieses Ausspruchs hat Hr. Carius selbst in seiner letzten Mittheilung durch die „leichte“ und „sichere“ Constatirung der Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Glycolsäure bereits in befriedigendster Weise widerlegt, und in Betreff des letzteren Punktes, nämlich der Bildung von Glycerinsäure, glaube ich, auch ohne meinen früheren Mittheilungen weitere Details hinzuzufügen, die Ueberzeugung aussprechen zu können, dass Hr. Carius bei seinen fortgesetzten Untersuchungen schliesslich ebenfalls zu einem meine Angaben vollkommen bestätigenden Resultate gelangen wird. —

Freiburg i. B., im Mai 1870.

## 152. Ad. Claus: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Chlorschwefel auf organische Amine zu einer Reaction geführt zu werden, die sich vielleicht allgemein anwenden liesse, um Anhaltspunkte für die Constitution der zusammengesetzteren organischen Basen zu gewinnen, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Krall vorläufige Versuche über das Verhalten von Anilin zu Chlorschwefel (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) angestellt. Wenn es mir danach auch zweifelhaft scheint, ob sich meine ursprüngliche Vermuthung bestätigen wird, so haben sich doch bei der genannten Reaction Resultate herausgestellt, die ein grosses Interesse versprechen.

Im reinen Zustand kann man Anilin und Chlorschwefel nicht zusammenbringen, auch unter starkem Abkühlen nicht, ohne dass eine vollkommene Zerstörung des Anilins erfolgt: Im Anfang tritt beim

\*) Annal. Chem. u. Pharm. CXLVI, 247. — Vergl. auch Annal. Chem. u. Pharm. CLIII, 115, wo ich ausdrücklich hervorhebe, glycerinsaures Bleioxyd könne das von Hrn. Wolff aufgefundenene Bleisalz nicht sein.