

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 (S₂Cl₂) 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.

langsamen Eintragen des Chlorschwefels auf Zusatz eines jeden Tropfens Zischen und starkes Erwärmen ein, die Masse färbt sich immer dunkler, sie wird zäher und fester, nach einiger Zeit entwickeln sich grosse Mengen von salzsaurem Gas, und endlich, wenn fortgesetzter Zusatz von Chlorschwefel zu wirken aufhört, erhält man nach dem Erkalten eine schwarze zähe Masse, aus der sich mit Wasser geringe Mengen eines schmutzig-violet-braunen Farbstoffs ausziehen lassen, die aber im Wesentlichen aus Schwefel und Kohle besteht.

Um die Einwirkung des Chlorschwefels zu mässigen, haben wir nach mancherlei Versuchen Schwefelkohlenstoff als das passendste Verdünnungsmittel gefunden; und zwar verfährt man, um eine ganz glatte Reaction zu erhalten, so, dass 2 Moleküle Anilin in dem 2 bis 3 fachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst werden und nun zu dieser, durch kaltes Wasser von aussen gekühlten Flüssigkeit nach und nach 1 Molekül Chlorschwefel, das gleichfalls mit seinem 3 bis 4 fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gemischt ist, unter fortwährendem Umschütteln hinzugegeben wird. Auch unter diesen Umständen ist die Erwärmung noch eine so bedeutende, dass mit dem beendeten Zusatz der Chlorschwefellösung fast aller Schwefelkohlenstoff abdestillirt ist. — Nach 12stündigem Stehen hat die erhaltene Masse eine wachsartige Beschaffenheit und eine ganz homogene, bernsteingelbe Farbe angenommen. Mit kaltem Wasser lässt sich daraus salzsaures Anilin ausziehen, und zwar ist, wie quantitative Bestimmungen ergeben haben, genau die ganze zur Reaction gebrachte Chlormenge des Chlorschwefels in dieser Form gebunden, so dass also (abgesehen von der Bildung geringer Mengen Rosanilins) gerade die Hälfte (1 Mol.) des Anilins unverändert in Verbindung mit Salzsäure aus der Reaction wieder hervorgeht. — Die mit Wasser extrahirte Masse besteht aus freiem Schwefel (jedoch bei weitem nicht dem Gehalte des angewendeten Chlorschwefels an Menge entsprechend) und 3 (oder 4) neuen, organischen, zum Theil schwefelhaltigen Verbindungen, die sich durch Auflösen in kochendem absoluten Alkohol von dem ersteren und durch Auflösen in kochendem Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen von einander trennen lassen. Hr. Krall ist gegenwärtig im hiesigen Universitäts-Laboratorium mit der eingehenderen Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt, und da er dieselbe zum Gegenstand seiner Doctordissertation gewählt hat, so will ich seinen, in einiger Zeit erfolgenden, ausführlichen Mittheilungen in dieser Notiz nicht weiter vorgreifen.