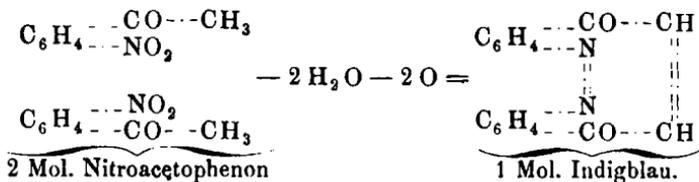


sinnig ausgedachte Reaktion gelungen, das Indigblau aus einer Nitroverbindung, dem Nitroacetophenon, dadurch darzustellen, dass dem letztern Wasser und Sauerstoff entzogen wird. Bei der Bildung des Indophan's geschieht die Reduktion der Nitroverbindung durch eine Cyanverbindung; es tritt auch hier Wasser aus, aber statt, wie dort Sauerstoff, eine Sauerstoffstickstoffverbindung (die sich bei Gegenwart von Wasser und Alkali weiter umsetzt). Das Produkt kann daher dem Indigo nicht völlig analog sein; wohl aber kann es noch den chemischen Habitus desselben besitzen, und ein solcher lässt sich wohl erkennen, wenn man das Bildungsschema des Indigoblaues mit dem obigen vergleicht.



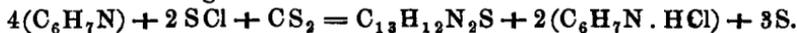
Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

27. Ad. Claus und W. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 23. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten (III., 527) theilten wir eine vorläufige Notiz über die chemische Umsetzung zwischen Anilin und Chlorschwefel mit. Wir hatten wegen der sehr energischen Einwirkung, welche beim Zusammenbringen der beiden reinen Körper erfolgt, zur Mässigung der Reaction Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel angewandt und unter diesen Bedingungen bei den ersten Vorversuchen als Produkte 3—4, theils schwefelhaltige, Verbindungen erhalten, in denen wir neue Substanzen begrüßen zu dürfen glaubten. Leider hat sich diese Hoffnung bei unseren eingehenden Untersuchungen nicht bestätigt; allein wenn wir auch nur schon bekannte Produkte aus der genannten Reaction erhielten, so ist deren Verlauf eigentlich doch nicht minder interessant. — Die Substanzen, die wir in unserer früheren Mittheilung erwähnten, stammen nämlich nicht aus einer einfachen Reaction her, sondern es wirkt der Chlorschwefel, wenn 1 Mol. desselben mit einem Mol. Anilin in Schwefelkohlenstofflösung zusammengebracht wird, in zwei aufeinander folgenden Phasen ein: In der ersten Phase kommen 2 Mol. Chlorschwefel auf 4 Mol. Anilin und gleichzeitig 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung, und diese geht fast quantitativ genau nach der folgenden

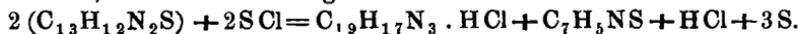
Gleichung unter Bildung von Sulfocarbanilid, salzsaurem Anilin und unter Abscheidung von Schwefel vor sich:



Die Richtigkeit dieser Gleichung ist nachgewiesen durch die folgenden analytischen Resultate: 22 Grm. (reiner) Chlorschwefel und 60 Grm. Anilin schieden bei überschüssigem Schwefelkohlenstoff 14 Grm. Schwefel aus. Die obige Gleichung verlangt 15,4 Grm. — 11 Grm. Chlorschwefel und 30 Grm. Anilin lieferten 23 Grm. in Schwefelkohlenstoff unlösliches, nicht ganz reines, salzsaures Anilin — berechnet 20,9 Grm. — diese letztere Differenz rührt daher, dass harzartige Produkte dem salzsauren Anilin anhängen. Beim Auflösen des letzteren in Wasser blieben diese zurück, und in der wässerigen Lösung wurden nun 6,02 Grm. Chlor gefunden, mit den berechneten 5,8 Grm. fast genau übereinstimmend. — Die Analysen des Sulfocarbanilids ergaben:

	berechnet.	gefunden im Mittel:
C_{13}	68,42	68,34
H_{12}	5,24	5,64
N_2	12,29	12,30
S	14,03.	13,72.

In der zweiten Phase der Reaction wirkt der noch unveränderte Chlorschwefel auf das gebildete Sulfocarbanilid in derselben Weise zersetzend ein, wie dies von Hrn. Hofmann (Diese Ber. II, 455) für Jod nachgewiesen ist, indem Triphenylguanidin und Phenylsenföl entsteht, nach der Gleichung:



Diese letztere Reaction wurde ausserdem auch für sich mit, auf dem gewöhnlichem Wege dargestelltem, Sulfocarbanilid controlirt: Das erhaltene Triphenylguanidin ergab bei den Analysen:

	berechnet:	gefunden:
C_{19}	79,43	79,61
H_{17}	5,92	6,20
N_3	14,36.	4,19.

Das salzsaure Salz zeigte 5,19 $\frac{1}{2}$ Krystallwasser, und nach dem Trocknen 10,74 $\frac{1}{2}$ Chlorwasserstoff, — den Angaben der HH. Merz und Weith (Zeitschr. Chem. IV, 513) genau entsprechend.

Unserer ersten vorläufigen Mittheilung (l. c.) müssen wir zur Erläuterung noch hinzufügen, dass, wie spätere genaue Untersuchungen ergeben haben, der für die dort beschriebenen Versuche verwendete Chlorschwefel nicht die reine Verbindung SCl, sondern eine chlorreichere Substanz war. Und damit erklärt sich denn leicht, warum wir damals, als nur die 1 Mol. SCl entsprechende Menge derselben auf 2 Mol. Anilin angewandt wurde, eine weitergehende Reaction erhielten, als der obigen ersten Gleichung ent-

spricht, und warum wir die Menge des ausgeschiedenen Schwefels so bedeutend geringer, als später, fanden. — Wir haben für alle unsere Versuche aus dem Handel bezogenen Chlorschwefel benutzt, es aber doch für gerathen befunden, denselben stets, wenn es sich um genaue Versuche handelt, vor seiner Anwendung zu prüfen, resp. zu reinigen.

Freiburg i. B., im December 1870.

28. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

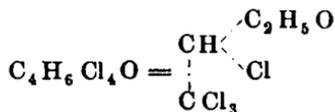
Sechster Theil.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloraläthylalkoholat.

(Eingegangen am 20. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

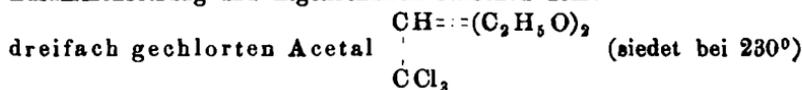
Der fünffach Chlorphosphor wirkt leicht auf Chloralalkoholat ein. Wenn man dasselbe leicht erwärmt, um es zu schmelzen, so tritt eine lebhaftere Reaction ein; es entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und der fünffach Chlorphosphor verschwindet nach und nach. Die beiden Körper sind zu gleichen Molekülen angewendet worden. Nach der Zersetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser, scheidet sich das Product in Form einer farblosen Flüssigkeit aus, welche schwerer als Wasser ist. Man behandelt den Körper wie gewöhnlich: wäscht ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, trocknet ihn mit Chlorcalcium und unterwirft ihn der Destillation. — Fast Alles geht zwischen 185° und 190° über, und nach mehreren Rectificationen siedet die Flüssigkeit constant bei 188° .

Das Product ist nach der Formel



zusammengesetzt; es ist dies das dreifach gechlorte Chloräthyl-oxy-aethyliden, welches, in der Reihe der Verbindungen des Chlorals, dem Körper entspricht, den Wurtz und Frapolli*) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von absoluten Alkohol und Aldehyd erhalten haben.

Das dreifach gechlorte Chloräthyl-oxy-aethyliden steht durch seine Zusammensetzung und Eigenschaften zwischen dem:



*) Comptes rendus XLVII. 418.