

hafte Reaction. Man erhält beim Zusatz von Wasser zu der Masse dann zwei Produkte. Nadelförmige Krystalle, die sich aus der wässrigen Lösung nach Verjagung des Alkohols ausscheiden und ein schweres Oel, das zwischen  $150-170^{\circ}$  siedet. Die Fractionen über  $170^{\circ}$  sind nicht destillirbar und spalten beim Erwärmen  $\text{HCl}$  ab. Die entstandene Flüssigkeit brennt mit grüner Flamme und zersetzt sich mit Kalihydrat nach einiger Zeit, mit alkoholischem Kali augenblicklich, wobei ein deutlicher Geruch nach Essigäther auftritt.

Berlin, den 25. März 1872.

### 67. Al. Watt: Notiz über Dichlorhydrin.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

Nach den Beobachtungen von Hübner und Müller (Annal. Chem. Pharm. 159. 168.) entstehen bei der Darstellung von Dichlorhydrin nach dem Berthelot'schen Verfahren zwei isomere Dichlorhydrine, welche sich annähernd durch fractionirte Destillation trennen lassen. Bei verschiedenen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Darstellungen ist eine derartige Beobachtung nicht gemacht worden, es schien vielmehr das Dichlorhydrin ein einheitliches Produkt zu sein. Um hierüber grössere Sicherheit zu erlangen, hat Herr Watt die Darstellung nochmals wiederholt und dabei eine besondere Sorgfalt den fractionirten Destillationen zugewendet. Die Darstellung geschah in folgender Weise: 1 Kil. Glycerin (1,25 sp. Gew.) und 1 Kil. Essigsäurehydrat wurden gemischt und trockne Salzsäure aus 1440 Grm. Kochsalz eingeleitet; nach 24 Stunden wurde die Mischung auf  $100^{\circ}$  erwärmt, wieder Salzsäure (aus 720 Grm. Kochsalz) eingeleitet, stehen gelassen und schliesslich unter Abkühlen nochmals mit der gleichen Menge Salzsäure behandelt. Die stark rauchende Flüssigkeit wurde in grosse Ballons eingeschlossen und 48 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar, die Flüssigkeit rauchte noch schwach. Das Ganze wurde jetzt der fractionirten Destillation unterworfen und nach 6maligem Fractioniren die zwischen  $170$  und  $200^{\circ}$  übergelenden Antheile mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Diese letztere Operation ist umständlich und zeitraubend und kann wahrscheinlich ohne den geringsten Nachtheil unterbleiben, wenigstens liess sich in den Siedepunkten nach dem Waschen und Trocknen keine Veränderung bemerken. Das trockne Produkt wurde jetzt weiter fractionirt und dabei von 2 und 2 Graden aufgefangen. Bei wiederholtem Destilliren wurden die zwischen  $180$  und  $190^{\circ}$  übergelenden Mengen immer geringer, die zwischen  $173$  und  $175^{\circ}$  destillirende Flüssigkeit

nahm dagegen bedeutend zu. Nach öfterem Destilliren ging die Hauptmenge des Productes bei dieser Temperatur über, die Fractionen zwischen  $180^{\circ}$ — $190^{\circ}$  waren sehr gering geworden und erst bei höheren Temperaturen destillirte etwas mehr. Somit war bei der befolgten Darstellungsweise eine zweite Modification in irgend erheblicher Menge nicht entstanden; die anfänglich zwischen  $182^{\circ}$  und  $184^{\circ}$  (dem Siedepunkt des zweiten Dichlorhydrins) überdestillirten Antheile spalteten sich in niedrig siedende und hochsiedende.

Den ganzen Verlauf der fractionirten Destillation der durch 6maliges Fractioniren aus dem Rohproduct erhaltenen Flüssigkeit lässt am besten die beigeheftete Tabelle (II.) erkennen. Die den Siedepunktscurven beigeetzten Zahlen bedeuten die Ordnungsnummern der Destillation; einerseits sind dann weiter die Temperaturgrade, andererseits die bei diesen Temperaturgraden übergegangenen Flüssigkeitsmengen angegeben. Bei der 7. Destillation ist noch kein constanter Siedepunkt zu erkennen, die Curve steigt allmählig; aber schon bei der elften und zwölften, mehr noch bei der dreizehnten stand das Thermometer lange Zeit constant zwischen  $173^{\circ}$  und  $175^{\circ}$ , dann stieg es aber rasch bis über  $190^{\circ}$ , wie es die Curven andeuten. Es entstehen also nicht immer zwei isomere Dichlorhydrine und mag vielleicht das oben erwähnte 48stündige Erhitzen der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit auf  $100^{\circ}$  von einigem Einfluss sein, vielleicht ist auch die Concentration der Essigsäure und des Glycerins von Bedeutung. Uebrigens giebt auch Pазschke an, ein constant siedendes Dichlorhydrin erhalten zu haben. Das sp. Gew. des erhaltenen Dichlorhydrins betrug bei  $16^{\circ}$  C. 1,369, der Siedepunkt (Thermometer im Dampf) war  $176^{\circ}$ — $177^{\circ}$ .

Hr. Watt hat auch einige Oxydationsversuche mit Dichlorhydrin ausgeführt, über welchen Gegenstand bereits von Markownikow eine vorläufige Mittheilung vorliegt. Markownikow hat Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin mit Chromsäuremischung behandelt, und vermuthet die Bildung von Dichloraceton. Er giebt in Folge dessen dem Dichlorhydrin die Formel:  $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \text{---} \text{CH}_2\text{Cl}$ , während Hübner und Müller demselben Dichlorhydrin die Formel:  $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CHCl} \text{---} \text{CH}_2\text{OH}$  beilegen. Die Bildung von Dichloraceton bei der Oxydation würde allerdings zu Gunsten der ersteren Formel sprechen, denn eine Verbindung von der zweiten Formel kann kein Dichloraceton geben, sondern muss sich zu Bichlorpropionsäure oder zu Monochloressigsäure oxydiren. Die letztere Säure wird oben auch sicher bei weiterer Oxydation des Dichloracetons entstehen und ihre Bildung kann daher, wenn kein Dichloraceton beobachtet wird, wenig beweisen. Unsere Versuche haben zu keinem sicheren Resultat geführt, obgleich sie in mannichfacher Weise abgeändert wurden. Es trat wohl der äusserst scharfe Geruch nach Dichloraceton auf, aber

die Hauptmenge des Dichlorhydrins wurde in eine Säure verwandelt, welche in Eigenschaften u. s. w. mit Monochloressigsäure übereinstimmte. Auch wenn in der Weise oxydirt wurde, dass ein grosser Theil des Dichlorhydrins nicht angegriffen wurde, war jene Säure entstanden. Das wiedergewonnene Dichlorhydrin besass den erwähnten scharfen Geruch, hatte aber den richtigen Siedepunkt und gab mit Natriumbisulfit keine Verbindung. Wurde Salpetersäure zur Oxydation genommen, so bildete sich Oxalsäure und eine geringe Menge Oel, welches dem charakteristischen Geruche nach Chlorpikrin zu sein schien.

### 68. Jacob Myers: Ueber das Trocknen der Gase.

(Eingegangen am 15. März 1872, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner Promotionschrift sind einige Versuche erwähnt, in denen schweflige Säure über siedenden Schwefel geleitet wurde. Hinsichtlich des Zweckes, wozu ich sie ausführte, waren sie erfolglos; doch lehrten sie mich eine andere Thatsache kennen. Wenn ich nämlich die zur Aufnahme des überdestillirenden Schwefels dienende Vorlage mit ein wenig destillirtem Wasser umschüttelte, so war darin stets Pentathionsäure enthalten. Es lag auf der Hand, dies einem Gehalte der schwefligen Säure an Schwefelwasserstoff zuzuschreiben, der durch die Reaction des siedenden Schwefels auf die Feuchtigkeit der schwefligen Säure gebildet worden war. Zwar war diese mittelst einer langen Chlorcalciumröhre, einer Waschflasche mit reiner Schwefelsäure und über mit Schwefelsäure getränkten Glasperlen getrocknet, musste aber doch noch Wasser enthalten haben, das von dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wurde.

Damals fehlte mir die Gelegenheit, diese Beobachtung weiter zu verfolgen, und erst neuerdings habe ich sie wieder aufgefasst. Ich fügte zu den Trockensubstanzen diesmal noch wasserfreie Phosphorsäure, und auch dann fand ich in dem Spülwasser der Vorlage Pentathionsäure. Andere Gase, z. B. Stickstoff und Kohlensäure, womit ich diese Versuche wiederholte, gaben zwar, wie leicht verständlich, keine Pentathionsäure; dagegen eine deutliche Reaction auf Schwefelwasserstoff. Es steht somit fest, dass Gase, getrocknet mittelst der bekannten oben aufgezählten Trockensubstanzen, noch Wasser enthalten, das von siedendem Schwefel zersetzt werden kann. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass der gebildete Schwefelwasserstoff von organischer Substanz des Schwefels herrühren könnte, oder von der Einwirkung des Schwefeldampfes auf den Kork oder Kautschukpfropfen der Röhre oder der Retorte, wenn der Schwefel erhitzt wurde, hatte ich aus der Mitte einer Schwefelstange mit