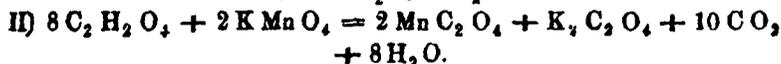
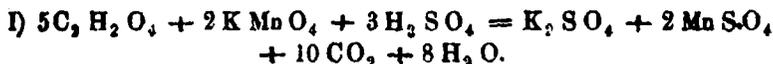


Beide Reactionen sind durch folgende Gleichungen erklärt:



Da das oxalsaure Manganoxydul hinreichend bekannt ist, habe ich das erhaltene Salz nicht näher untersucht.

Die Citronensäure ähnlich wie die vorhergehenden ohne Säurezusatz mit Chamäleonlösung behandelt, wird auch nur theilweise verbrannt, ohne dass sich dabei aber ein unlösliches Salz ausschiede. Während nach Peau de St. Gilles bei der Oxydation mit Säurezusatz sich Aceton bildet, welches leicht durch den Geruch erkennbar ist, konnte ich ohne Säure, übrigens ähnlich operirend, keinen Aceton-Geruch erkennen.

Die quantitativen Bestimmungen ergaben, dass ohne Säure dieselbe Menge Chamäleonlösung genau viermal soviel Citronensäure zur Beendigung der Reaction bedarf, als bei Zusatz einer Mineralsäure. Da die nach der vollendeten Einwirkung bleibende Flüssigkeit nach dem Abdampfen keine Krystalle lieferte, sondern eine braune syrupöse Masse zurückblieb, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer gummiähnlichen Masse austrocknete, so unterliess ich die nähere Untersuchung derselben.

Pest, im April, Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than.

## 96. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

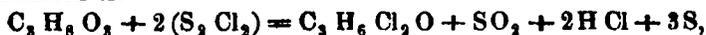
(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

### I. Ueber Dichlorhydrin.

In den letzten Heften dieser Berichte sind von mehreren Seiten Notizen über Dichlorhydrin und Derivate desselben mitgetheilt worden, die mich veranlassen, eine Reihe von Untersuchungen, welche über den gleichen Gegenstand während dieses Winters im hiesigen Laboratorium von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Nahmacher ausgeführt wurden, im Folgenden der Gesellschaft vorzulegen. —

Was zunächst die Darstellung des Dichlorhydrins anbetrifft, so ist unzweifelhaft die von Carius herrührende Methode, durch Behan-

deln von Glycerin mit Chlorschwefel, die empfehlenswerthe, insofern sie leicht und einfach gestattet, grössere Mengen im vollkommen reinen Zustande zu erhalten; und zwar, je wasserfreier das zur Reaction gebrachte Glycerin ist, desto glatter und ergiebiger verläuft dieselbe. Wir verwandten stets Glycerin, das so weit abgedampft war, bis ein in der Flüssigkeit liegendes Thermometer 195° C. zeigte, und um von diesem Material 1 Gewichtstheil vollständig zu zersetzen, fanden wir dann auf dem Wege des Versuchs etwa  $2\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Chlorschwefel erforderlich. Diese Zahlen entsprechen etwa dem Verhältniss von 1 Mol. Glycerin auf 2 Mol. Chlorschwefel ( $S_2 Cl_2$ ), so dass die Bildung des Dichlorhydrins nach der folgenden Gleichung aufzufassen ist:



wobei jedoch zu bemerken ist, dass sich stets, wie das schon Carius angegeben hat, als Nebenprodukte schwefelhaltige Körper in nicht unbedeutlicher Menge bilden und dass bei Weitem nicht die, dem Glycerin entsprechende theoretische Ausbeute an Dichlorhydrin erhalten werden kann; der ausgeschiedene Schwefel stimmt dagegen mit der theoretischen Berechnung fast genau überein, denn in 2 mit je 200 Grm. Glycerin und 500 Grm. Chlorschwefel quantitativ ausgeführten Versuchen wurden 180 und 182 Grm. Schwefel gefunden, während die Berechnung nach obiger Gleichung 177,7 Grm. verlangt. — Die Ausbeute aus 200 Grm. Glycerin beträgt in der Regel nur 150—160 Grm. reines Dichlorhydrin. —

Die von Hrn. Watt in seiner Notiz im Heft No. 6, V. Jahrg. (S. 258) angeführte Oxydation des Dichlorhydrins mittelst Chromsäure hat Hr. Dr. Nahmacher vor einiger Zeit ebenfalls studirt: namentlich wenn man zu dem Dichlorhydrin die noch warme Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure tropfenweise einträgt, tritt die stechend riechende, die Augen noch empfindlicher wie Acrolein reizende Verbindung in grösserer Menge auf. Dieselbe in reinem Zustande abzuschneiden, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, da sie in Wasser löslich ist und diese Lösung von jeder weitem Manipulation abschreckt.

Nach den Angaben von Borsche und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 114) besitzt das reine, bei 120° siedende Dichloraceton, welches durch Einwirkung von Chlor auf Aceton erhalten wird, den stechenden Geruch nicht mehr, sondern einen angenehmen ätherartigen Geruch. Ich glaube deshalb, und dafür sprechen auch theoretische Erwägungen, dass der bei unserer Reaction auftretende Körper, wenn er die Zusammensetzung des Dichloracetons besitzt, mit dem von Fittig entdeckten Dichloraceton nicht identisch ist — letzterem wird die Constitution:

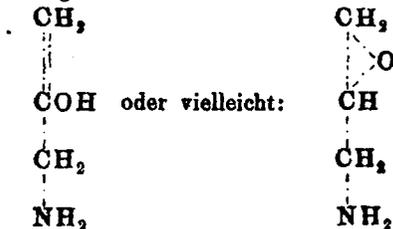


zukommen. — Bei tiefer gehender Oxydation des Dichlorhydrins entsteht unzweifelhaft Chloressigsäure und daneben Chlorwasserstoff und Kohlensäure (Ameisensäure liess sich noch nicht mit Sicherheit nachweisen). Die Menge der entstehenden Chloressigsäure ist eine so bedeutende, dass sich diese Methode zur Darstellung dieser Säure im reinen Zustande zu empfehlen scheint: man braucht nach beendeter Reaction die erkaltete Flüssigkeit nur mit Aether auszuschütteln, und die nach dem Verdunsten des letzteren bleibende Masse mit kohlen-saurem Blei zu neutralisiren, um aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten reines chloressigsäures Blei in perlmutterglänzenden Krystallblättchen zu erhalten. Diese Krystalle, noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergaben bei der Analyse: 17,8 pCt. Chlor und 52,4 pCt. Blei — die Berechnung erfordert 18,1 pCt. Chlor und 52,5 pCt. Blei. Das Salz, mit conc. Schwefelsäure übergossen, lässt den Geruch der Chloressigsäuredämpfe so charakteristisch erkennen, dass eine Elementaranalyse überflüssig erscheinen musste. —

Hrn. Dr. Nahmacher ist es ferner gelungen, das Dijodhydrin, an dessen Existenz man bis jetzt zu zweifeln pflegte, durch Umsetzung von Dichlorhydrin mit Jodkalium darzustellen. Dichlorhydrin wird mit einer grössern als der äquivalenten Menge Jodkalium und soviel Wasser, als zur vollständigen Lösung beider Körper nöthig ist, in Röhren eingeschmolzen und diese 12—14 Stunden lang im Salzbad erhitzt. Dabei scheidet sich eine immer mehr zunehmende Menge eines schweren, durch Jod braun gefärbten Oeles ab, während auch die wässrige Lösung eine röthliche Jodfärbung annimmt. Das von der letzteren getrennte Oel kann durch Schütteln mit Quecksilber bis zur hellgelben Farbe vom freien Jod befreit werden: Da jedoch ein Theil des hierdurch gebildeten Jodquecksilbers von dem Oel gelöst gehalten wird, so bewirkt man die Entfernung des freien Jodes besser durch wiederholtes Schütteln mit ganz schwachem Schwefelwasserstoffwasser, wobei noch der Vortheil erzielt wird, dass auch die letzten Spuren von Dichlorhydrin, die dem Dijodhydrin etwa anhängen, von dem Wasser gelöst werden. Das so gereinigte Produkt lieferte nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei der Analyse 80,67 pCt. Jod, während die Formel  $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{J}_2 \text{O}$  81,08 pCt. Jod verlangt. — Das Dijodhydrin ist ein schwach gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel, von dem spec. Gew. 2,4 — beim Erkalten auf 16—20° unter 0 erstarrte es zu einer weissen, krystallinischen Masse. Es kann nicht

unzersetzt destillirt werden, sondern beim Erhitzen treten schon bei 70—76° dicke Joddämpfe auf, während sich zugleich der Geruch nach Acrolein in penetranter Weise zu erkennen giebt: daneben destillirt Wasser und, wie es scheint, Allylkohol und Jodallyl über; aber auch ein Theil des Dijodhydrins geht immer unverändert in die Vorlage über, wenigstens zeigten sich, wenn das jeweilige Destillat, nach dem Entfernen des freien Jodes durch Schütteln mit Quecksilber, von Neuem der Destillation unterworfen wurde, noch bei zehnmaligem Erhitzen dieselben Erscheinungen: Erst dann hörte die Bildung von Wasser und die Entwicklung von Joddämpfen auf. —

Hr. Nahmacher hat auch die Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin und Dijodhydrin näher studirt: Für Dichlorhydrin ist es charakteristisch, dass verdünnte oder concentrirtere alkoholische Ammoniaklösungen ganz verschiedene Produkte liefern. Erhitzt man Dichlorhydrin mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, neutralisirt dann mit Salzsäure und dampft ein, so erhält man neben Salmiak ein unkrystallisirbares Salz, das man durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von ersterem trennen kann. In ihm ist eine ölartige Base enthalten, wahrscheinlich das nämliche Glyceramin, das Berthelot und Luca aus Dibromhydrin erhalten haben. Allein die von jenen Chemikern angenommene Formel  $C_3H_7NO_2$  ist für die von uns erhaltene Base jedenfalls nicht richtig: ihre Zusammensetzung scheint vielmehr der Formel  $C_3H_7NO$ , oder aufgelöst:

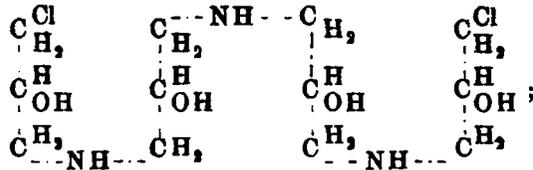


zu entsprechen; demnach wirkt das wässrige Ammoniak in doppelter Weise auf das Dichlorhydrin ein, nämlich einerseits demselben, ebenso wie Kalihydrat, ein Molekül Salzsäure entziehend, und andererseits ein Chloratom durch die Amidgruppe ersetzend. — Für diese Auffassung sprechen übrigens auch die Daten der von Berthelot und Luca (Ann. Chem. Pharm. Cl, 76) angegebenen Elementaranalysen. Sie fanden nämlich für das Platindoppelsalz:

	Berechnet:	
	$C_3H_7NO, PtCl_2$	$C_3H_7NO PtCl_2$
C = 13,0 pCt.	12,2 pCt.	13,6 pCt.
H = 2,9 -	3,8 -	2,8 -
N = 4,6 -	4,7 -	5,0 -
Pt = 32,9 -	33,3 -	35,4 -

Was die Platinbestimmung von Berthelot und Luca anbetrifft, so stimmt diese allerdings weniger auf unsere Formel, allein dem gegenüber fand Hr. Nahmacher in zwei Bestimmungen 35,5 pCt. und 35,2 pCt. Platin. — Im Uebrigen fanden wir die Angaben der HH. Berthelot und Luca über das Glyceramin mit den Eigenschaften unseres Amides übereinstimmend. — Die gleiche Reaction, nämlich die Bildung von Glycidamin, wie wir die Base, ihrer Zusammensetzung entsprechend, zu bezeichnen vorschlagen, tritt ein, wenn man Dichlorhydrin in einer schwach ammoniakalischen Alkohollösung erhitzt, oder wenn man in eine alkoholische Dichlorhydrinlösung Ammoniak einleitet, oder endlich wenn man Dichlorhydrin in ätherischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit stehen lässt. — Ganz anders verläuft dagegen die Umsetzung, wenn man, mit Ammoniak nahezu gesättigten Alkohol und Dichlorhydrin in zugeschmolzenen Röhren erhitzt: Dann beginnt sich nach einiger Zeit in den Röhren neben Salmiakkrystallen eine amorphe, gallertartige Masse in immer zunehmender Menge abzuschneiden, und wenn man gerade auf 4 Moleküle Dichlorhydrin 9 Moleküle Ammoniak angewendet hat, so scheint nach mehrstündigem Erhitzen eine vollkommene, glatte Umsetzung erfolgt zu sein, da alles Ammoniak verschwunden ist und die, von den ausgeschiedenen Massen abgegossene Lösung mit neuem Ammoniak keine Reaction mehr giebt. Die neben Salmiak auf diese Weise gebildete Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether, und ebenso in Säuren, selbst in ganz concentrirten, vollkommen unlöslich und scheint identisch zu sein mit der von Reboul aus einfach chlorwasserstoffsäurem Glycidäther erhaltenen Verbindung (vergl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 224). Allein dieselbe ganz rein, namentlich frei von den letzten Spuren des anhängenden Salmiaks zu erhalten, ist sehr zeitraubend: denn wenn man Mengen von 15—20 Grm. 5—6 Tage lang ununterbrochen mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, so zeigte das ablaufende Waschwasser noch immer deutliche Reaction auf Chlorammonium: Nur mit kleineren Quantitäten von 1—2 Grm. gelang es, innerhalb einiger Tage das Reinigen zu beenden: Kocht man mit Wasser oder wäscht man mit heissem Wasser aus, so quillt die Masse immer mehr auf und bildet zuletzt eine ganz durchsichtige, im Wasser kaum mehr erkennbare Gallerte derart, dass man dann 10—12 Grm., selbst bei Anwendung der Bunsen'schen Saugpumpe, kaum mehr auf einem grossen Trichter zu bewältigen im Stande ist. Beim Erhitzen im Luftbade auf 100° C. schwindet das Volum mehr und mehr, und zuletzt bleibt eine unverhältnissmässig geringe Menge einer gesinterten Masse, die feingepulvert, beim Zusammenkommen mit Wasser, in der Kälte langsam, in der Wärme schnell, wieder zu einer enormen

Gallerte aufquillt. Die mit der vollkommen gereinigten Substanz von Hrn. Dr. Nahmacher zahlreich ausgeführten Analysen führen zu der etwas complicirten Zusammensetzung  $C_{12}H_{27}Cl_2N_3O_4$ , die sich jedoch einfach zu der folgenden Structurformel auflöst:



demnach sind aus vier Molekülen Dichlorhydrin sechs Chloratome ausgeschieden, an deren Stelle, unter gleichzeitiger Bildung von sechs Molekülen Salmiak, drei zweiwerthige Imidgruppen, welche die Verbindung der vier Dichlorhydrinreste vermitteln, getreten sind: Wir nennen die Substanz einfach Chlorhydrinimid und ihre Entstehung wird durch die folgende Gleichung erläutert:



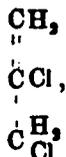
Nach diesem Schema müssten aus 10 Grm. Dichlorhydrin und 3 Grm.  $NH_3$ , 6,7 Grm. Chlorhydrinimid entstehen, und in der That gelang es, in einem quantitativ durchgeführten Versuch, zu welchem 10 Grm. Dichlorhydrin und 80 C.-Centim. einer 3,9-procentigen alkoholischen Ammoniaklösung verwendet wurden, eine Ausbeute von 6,59 Grm. zu erhalten. In anderen Versuchen, bei denen die Ammoniaklösung nur 3-procentig war, wurden statt der berechneten Menge nur 4 bis 6 Grm. erzielt, während zugleich Glycidamin gebildet wurde, und als eine nur 2-procentige Ammoniaklösung zur Anwendung kam, fand gar keine Ausscheidung von Chlorhydrinimid statt. —

Bei der trocknen Destillation oder besser beim Erhitzen mit Kalk liefert das Chlorhydrinimid, allerdings unter bedeutender Verkohlung, neben Ammoniak ein gelbes basisches Oel, dessen Geruch lebhaft an den von Nicotin erinnert: Doch scheint dies Oel aus mehreren Basen zu bestehen, mit deren näherer Untersuchung Hr. Nahmacher gegenwärtig beschäftigt ist. —

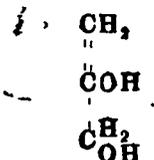
## II. Ueber Dichlorglycid.

In den diesjährigen Berichten S. 186 ist von Hrn. Henry eine vorläufige Mittheilung über verschiedene, theils ausgeführte, theils beabsichtigte Reactionen des Dichlorglycids (Reboul's zweifach chlorwasserstoffsäuren Glycidäther's) erschienen. In ähnlicher Richtung hatte ich seit vorigen Herbst mit Hrn. Dr. Kölver einige Untersuchungen unternommen, namentlich in der Absicht, einen der zwei theoretisch ableitbaren Allylglycole und eine mit der Itaconsäure gleich zusammengesetzte Säure darzustellen. —

Dem Dichlorglycid, nach Rebonl's Methode durch Destillation von Trichlorhydrin über Kalihydrat dargestellt, kommt, wie ich glaube, am wahrscheinlichsten die folgende Structurformel zu:

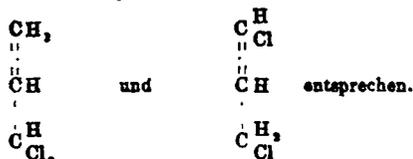


und in sofern theile ich die von Hrn. Henry in seiner Mittheilung angesprochene Ansicht, dass dasselbe als eins der drei möglichen einfachgechlorten Allylchloride\*) aufzufassen ist. Durch Umsetzung mit essigsauren Salzen hofften wir demgemäss einen Essigäther, und aus diesem durch Verseifen den Allylglycol:



zu erhalten. Versuche das Dichlorglycid mit essigsaurem Silber zur Umsetzung zu bringen, lieferten merkwürdiger Weise ein so gut als negatives Resultat: nach 8-tägigem Erhitzen im eingeschmolzenen Rohr waren, sowohl bei Anwendung von Wasser, wie von Alkohol, nur äusserst geringe Mengen Chlorsilber gebildet. Die Flüssigkeit zeigte nach dem Oeffnen der Röhre wohl den angenehm erfrischenden Geruch eines entstandenen Essig-Aethers, aber bei der Destillation wurde der grösste Theil des Dichlorglycids unverändert wieder erhalten. — Leicht dagegen erfolgt die Umsetzung des Dichlorglycids mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung; schon nach 2—3-stündigem Erhitzen im Wasserbad haben sich beträchtliche Mengen Chlorkalium ausgeschieden: durch Wasser wird ein Theil des entstandenen Aethers ausgefällt, ein anderer Theil aber bleibt gelöst und scheidet sich erst nach dem Abdunsten des Alkohols aus: chlorfrei konnte bis jetzt keiner von beiden Theilen erhalten werden und ebenso wenig liess sich bis

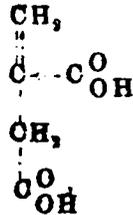
\*) Den beiden andern Chlorallylchloriden würden die Formeln:



Acroleinchlorid.

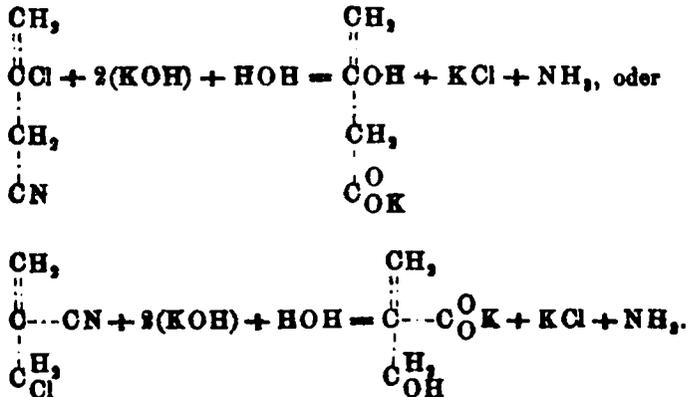
jetzt bei der fractionirten Destillation ein constanter Siedepunkt erzielen. Ob die von Hrn. Henry aufgestellte Behauptung, dass nur ein Chloratom bei dieser Reaction zur Umsetzung gebracht werden könne, richtig ist, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden, mit deren Ausführung Hr. Dr. Kölver sich soeben beschäftigt. →

Die zweite Studie, die wir mit dem Dichlorglycid anstellten, basirte auf dem Gedanken, dasselbe in das entsprechende Dicyanid überzuführen und letzteres durch alkoholische Kalilauge in die zweibasische Säure zu verwandeln, welche, der obigen Ansicht über die Constitution des Dichlorglycids entsprechend, bei einfacher verlaufender Reaction der Structurformel:



entsprechen und mit Itaconsäure, Citraconsäure etc. isomer oder identisch sein musste. — Die Umsetzung des Dichlorglycids mit Cyankalium (1 Mol. des erstern auf 2 Mol. des letztern) in alkoholischer Lösung erfolgt nur langsam: erst nach 3—4-tägigem Erhitzen ist eine grössere Menge von Chlorkalium ausgeschieden, und die alkoholische Lösung hat sich dann tief dunkelbraun gefärbt; aber auffallender Weise entwickelt sich, obgleich ganz reines Cyankalium angewendet wurde, fast ununterbrochen Ammoniak und ein charakteristischer Geruch nach flüchtigen Cyanverbindungen macht sich bemerkbar. Von der braunen Lösung wurde darauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt; dieser zeigte wiederum den auffallenden Geruch nach Cyanüren, doch konnte aus ihm durch Behandeln mit Kalihydrat keine nachweisbare Menge einer Säure gewonnen werden. Der von der Alkoholdestillation bleibende fast schwarze Rückstand entwickelt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Ströme von Ammoniak, und in der Lösung befinden sich nun die Kalisalze zweier organischer Säuren, welche letztern, mit Aether aus der angesäuerten Flüssigkeit ausgezogen, leicht durch die Darstellung ihrer Bleisalze von einander getrennt werden können: das Bleisalz der einen ist in Wasser leicht löslich, das der andern unlöslich. — Die erstere, welche das leicht lösliche, zu einem Syrup, der nach einigem Stehen zu schönen, breiten Krystallnadeln erstarrt, eindampfende Bleisalz liefert, ist nicht krystallisirbar und besitzt, soweit die

als jetzt ausgeführten Analysen schliessen lassen, die Formel einer Oxyerotonsäure: Die Entstehung dieser Säure ist leicht verständlich: Sie rührt von einer nur theilweisen Umsetzung des Dichlorglycids mit Cyankalium her, in Folgederen das Cyan-chlorglycid entstanden ist, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sein Chlor gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht und die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt hat, entsprechend einer der folgenden Gleichungen:



Die zweite, ein unlösliches Bleisalz bildende Säure dagegen ist krystallisirbar, und wie die folgenden Analysen, die Hr. Dr. Kölver sowohl mit der freien Säure, wie mit dem Silbersalz ausgeführt hat, auf das schlagendste beweisen, Nichts anderes als Tricarballoylsäure; die Analysen des Silbersalzes ergaben:

Berechnet für	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
Ag, C, H, O,				
C = 14,40	14,37	14,48	14,65	14,52
H = 1,20	1,25	1,18	1,35	1,29
Ag = 65,0	—	—	—	64,7

Die Analysen der freien Säure stellen sich:

Berechnet für	Gefunden.	
	I.	II.
C, H, O,		
C = 40,90	39,4 *)	40,32
H = 4,56	4,33	4,54

Die reine Säure schmilzt zwischen 158—159°, also genau übereinstimmend mit dem von Simpson und Wichelhaus angegebenen Schmelzpunkt der Tricarballoylsäure. —

\*) Bei dieser Analyse wurde eine Spur Asche in dem Platinschiffchen nach der Verbrennung gefunden: Für die 2te Analyse war die Säure noch einmal durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. —

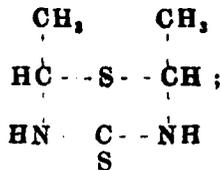
Ohne zunächst auf den Versuch einer Erklärung dieser ganz aussergewöhnlichen Reaction, bei der sich aus Dichlorglycid Tricarballylsäure bildet, einzugehen, sei nur hervorgehoben, dass an eine Verunreinigung des angewendeten Dichlorglycids durch Trichlorhydrin, was auch unser erster Gedanke war, nicht gedacht werden darf: Hat Dr. Kölver hat den Versuch nicht weniger als viermal mit absolut reinem, genau zwischen 93—94° C. siedendem Dichlorglycid wiederholt, jedesmal mit dem gleichen Resultat! Auch ist die Menge der entstehenden Tricarballylsäure viel zu bedeutend, als dass sie von einer Spur Trichlorhydrin herrühren könnte. — Auch unsere zweite Idee, dass das Dichlorglycid keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge eines Monochlorids mit Trichlorhydrin sein möchte, hat Hr. Dr. Kölver durch das Experiment so schlagend als es gegenwärtig möglich ist, widerlegt: denn bei oftmals wiederholter Fractionirung in einem, ähnlich dem von Linnemann vorgeschlagenen construirten Fractionirungsaufsatz zeigte das, zu den beschriebenen Versuchen verwendete, Dichlorglycid den gleichen Siedepunkt von 93—94° C. Wenn die letztere Thatsache der älteren Angabe Rebonl'a, dass das Dichlorglycid bei 101—102° siede, widerspricht, so stimmt sie um so besser mit der neueren Beobachtung des Hrn. Henry überein, der auch den Siedepunkt des Dibromglycids um etwa 10° C. niedriger findet, als ihn die früheren Angaben notirten. — Die oben beschriebene, auffallende Entstehung der Tricarballylsäure aus Dichlorglycid scheint uns nur durch Annahme einer Addition (vielleicht von Cyanwasserstoff, die mit der Ammoniakentwicklung beim Kochen der Cyankaliumlösung mit Dichlorglycid zusammenhängen könnte) zu erklären zu sein: jedenfalls wird Hr. Dr. Kölver in Bälde Näheres darüber zu berichten im Stande sein. —

### III. Ueber Carbothialdin.

Durch die eleganten Untersuchungen des Hrn. A. W. Hofmann ist bekannt, dass Schwefelkohlenstoff auf die sauerstofffreien organischen Aminbasen in zweierlei verschiedener Weise einwirkt, je nachdem in ihnen ein fetter oder ein aromatischer Kohlenstoffkern enthalten ist; über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf sauerstoffhaltige organische Amide sind dagegen die erforschten Thatsachen noch äusserst spärlich. — Eins der wenigen in letzterer Beziehung zu erwähnenden Produkte bildet das Carbothialdin, das, im Jahre 1848 von Redtenbacher und Liebig entdeckt, die Aufmerksamkeit der Chemiker kaum wieder auf sich gezogen zu haben scheint. In der Bildung dieses Körpers liegt unzweifelhaft eine dritte Art der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf organische Amide vor, insofern 2 Moleküle des sauerstoffhaltigen Amids (und als solches muss man doch wohl das Aldehydammoniak auffassen) sich mit einem Mo-

mit Schwefelkohlenstoff verbinden, unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Es musste daher von Interesse erscheinen, das Carbothialdin einem eingehenderen Studium zu unterwerfen und ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Henn dasselbe unternommen. Leider sind aber die von uns erhaltenen Resultate wenig erquicklicher Natur, da das Carbothialdin bei fast allen Operationen wieder in Aldehyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, oder die Umsetzungsprodukte der beiden letzteren, zerfällt. — Die Darstellung des Carbothialdins gelingt nach der Vorschrift Redtenbacher's und Liebig's (Ann. Chem. Pharm. LXV., 43) leicht und ergiebig: Wir erhielten regelmäßig aus 50 Grm. Aldehydammoniak 56 Grm., während die theoretische Ausbeute 66 Grm. beträgt. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich das Carbothialdin in kochendem Wasser auf, jedoch schon unter beginnender Zersetzung, denn es entwickelt sich ein deutlicher Aldehydgeruch. — Bei fortgesetztem Kochen tritt vollkommene Zersetzung unter Bildung von Aldehyd, Aldehydharz, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Schwefelcyanammonium ein. Ganz ähnlich verhält sich die alkoholische Lösung und man kann daher ein Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel nur unter bedeutenden Verlusten bewerkstelligen. Von concentrirtem wässrigem Ammoniak wird das Carbothialdin leicht gelöst und beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet es sich in prachtvollen, grossen Krystallen aus. —

Von dem Gedanken ausgehend, in dem Carbothialdin etwa einen Sulfoharnstoff vor uns zu haben, in welchem die beiden, in den Amidresten enthaltenen, Kohlenstoffkerne noch einmal durch eine anhydri- sche Schwefelbindung zusammenhängen, wie es die folgende Formel\*) veranschaulicht:



hoffen wir bei der Einwirkung von Jod, salpetriger Säure oder Quecksilberchlorid interessante Zersetzungsprodukte zu erhalten, allein stets erfolgte die Zersetzung in dem nämlichen, oben angegebenen Sinne. Bemerkenswerth ist für die Reaction mit Quecksilberchlorid, dass, wenn man dieses zu 1 Mol. mit 1 Mol. Carbothialdin in wässriger oder alkoholischer Lösung kocht, schnell alles Quecksilber als Sulfid ausgeschieden wird, während Aldehyd, Sal-

\*) Diese Formel ist auch schon früher von Erlenmeyer in seinem Lehrbuch S. 309 vermuthungsweise angesprochen worden.

miak, Salzsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und die Zersetzungsprodukte der letzteren entstehen; dass dagegen bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Quecksilberchlorid ein weisser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag unverändert bleibt, ohne dass eine Spur von Aldehyd ausgeschieden wird. In diesem Falle scheint also eine beständigere Quecksilberverbindung zu entstehen, deren nähere Untersuchung wir uns für die nächste Zeit vorbehalten.

Da es immerhin überraschend scheinen muss, dass aus dem sauerstofffreien Carbothialdin auch in alkoholischen Lösungen die Rückbildung des Aldehyds so leicht erfolgt, so hielten wir es nicht für überflüssig, die Analyse des Carbothialdins zu wiederholen; die folgenden von Hrn. Henn ausgeführten Bestimmungen bestätigen jedoch unzweifelhaft die von Liebig und Redtenbacher aufgestellte Formel:

I. Nicht umkrystallisirte Substanz.	II. Umkrystallisirte Substanz.*)
C = 36,6	C = 38,10
H = 6,38	H = 6,39
	S = 38,53
Berechnet.	Liebig und Redtenbacher.
C = 37,04	C = 36,87
H = 6,17	H = 6,39
S = 39,51	S = 39,64

#### IV. Ueber Darstellung des Azobenzol's.

(Nach der Sitzung eingegangen.)

Herr Dr. Rasenack hat sich, um das nöthige Material zur Fortsetzung einer schon früher begonnenen Untersuchung über Schwefelhaltige Derivate des Azobenzol's zu beschaffen, eingehender mit der Darstellungsweise des Azobenzol's beschäftigt. Da in neuerer Zeit dieser Körper vielfältig zum Gegenstand chemischer Studien gewählt worden ist, so dürfte es nicht unwillkommen sein, die von Herrn Dr. Rasenack in dieser Hinsicht gesammelten Erfahrungen kennen zu lernen.

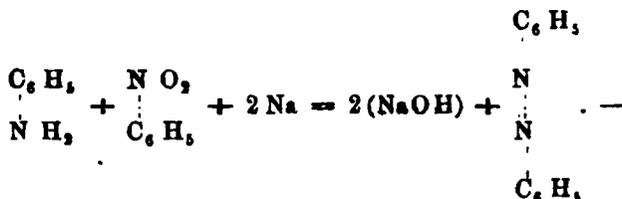
Von den verschiedenen zur Gewinnung des Azobenzol's vorgeschlagenen Methoden ist eigentlich keine eine wirklich ergiebige; die beste scheint noch die alte von Herrn Mitscherlich herrührende zu sein, die aber auch, sobald es sich um die Darstellung grösserer Mengen handelt, ihre Misslichkeiten bietet. — Zunächst fand Herr Rasenack als eine wesentliche Modifikation dieser Methode, dass be-

\*) In der umkrystallisirten Substanz scheinen Spuren von Zersetzungsprodukten enthalten gewesen zu sein.

deutend geringere Mengen von Natron und Alkohol, als die ursprünglichen vorgeschriebenen, nämlich 1 Gewichtstheil Natron und 5—6 Gewichtstheile Alkohol genügen, um 2 Gewichtstheile Nitrobenzol in Azoxybenzol umzuwandeln, wenn man Natron und Alkohol in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zum Sieden erhitzt und dann in kleinen Portionen das Nitrobenzol einträgt: drei Pfund des letzteren kann man so bequem auf einmal in 3—4 Stunden zur Umsetzung bringen. Im Kleinen geht es nun, wenn die Reaction soweit verlaufen ist, sehr gut, nach Abziehen des Alkohol's den Rückstand direct der Destillation zu unterwerfen; bei der Verarbeitung grösserer Mengen aber liefert dieses Verfahren weder reichliches noch reines Material. Viel bessere Resultate werden erzielt, wenn man vor der letzten Destillation des Azoxybenzol rein abscheidet; allein auch dafür eignet sich bei grösseren Mengen wieder die gewöhnlich angegebene Methode nicht, nach der so lange Alkohol abdestillirt werden soll, bis sich die Flüssigkeit in 2 Schichten trennt, denn dieser Punkt ist schwer oder gar nicht zu erreichen. Viel sicherer ist es, das Azoxybenzol mittelst Benzol auszuscheiden: zu diesem Zweck destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab, versetzt mit verdünnter Salzsäure und nicht zu wenig Chlorwasser und schüttelt mit leichtsiedendem Benzol (etwa dem doppelten Volum des verarbeiteten Nitrobenzol's) aus. Ganz rein ist das nach dem Abziehen des Benzol's hinterbleibende Azoxybenzol in der Regel noch nicht, doch sind die in Alkohol unlöslichen, ihm beigemengten, theerigen Produkte nur gering, wenn man die nöthige Menge von Chlorwasser bei der oben beschriebenen Manipulation in Anwendung gebracht hat. Leider lassen sich grössere Mengen von Azoxybenzol nicht direct durch einfache Destillation in Azobenzol überführen, denn sobald auch beim vorsichtigsten, langsamsten Erhitzen die Temperatur auf  $175^{\circ}$ — $180^{\circ}$  gestiegen ist, tritt auf einmal eine enorme Reaction durch die ganze Masse ein: unter lebhaftem Geknatter steigt und schäumt sie, die Temperatur erhöht sich von selbst über  $350^{\circ}$  C. und schnell ist alles in eine poröse Kohle verwandelt, während nur sehr geringe Mengen, nicht einmal reinen, Azobenzol's überdestillirt sind. Diese freiwillige Zersetzung lässt sich jedoch leicht vermeiden dadurch, dass man dem Azoxybenzol bei der Destillation Kochsalz zusetzt und wenn man von letzterem etwa 2 Theile auf 1 Theil des ersteren anwendet, so verläuft die Reaction ganz glatt und ruhig und man erhält sofort ein reines Azobenzol in befriedigender Ausbeute.

Eine Reihe von Versuchen, in denen Herr Rasenack statt des Alkohols andere Reductionsmittel, wie Zucker, Zink u. s. w. anwandte und diese mit Kali oder Natron zur Einwirkung auf Nitrobenzol brachte, übergebe ich hier, da sie zu gar keinem oder einem höchst ungunstigen Resultat führten. Interessanter dagegen ist eine andere

Versuchsreihe, die bezweckte, durch den Amidwasserstoff des Anilin's, in ähnlicher Weise wie Ammoniak die salpetrige Säure und die Salpetersäure reducirt, die gänzlich oder wenigsten theilweise Reduction des Nitrobenzol's herbeizuführen. Dieser Gedanke musste um so plausibler erscheinen, da Herr Glaser das Anilin zu Azobenzol zu oxydiren gelehrt hat; allein Anilin und Nitrobenzol wirken auch im zugeschmolzenen Rohre beim Erhitzen auf 250° C. nicht auf einander ein, und selbst bei Gegenwart von wasseranziehenden Mitteln, wie Chlorzink u. s. w. erfolgt die gewünschte Umsetzung nicht. — Den Grund für dieses negative Resultat konnte man darin suchen, dass sich Anilin und Nitrobenzol nicht einfach zu Wasser und Azobenzol umzusetzen vermögen, sondern dass 2 Moleküle Anilin zur Reduction von 1 Molekül Nitrobenzol nöthig sind, in Folge dessen zugleich 3 Reste C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N gebildet würden, aus deren Verdoppelung dann erst 3 Moleküle Azobenzol entstehen können. In dieser Erwägung brachte Herr Rasenack nun weiter 1 Molekül Nitrobenzol und 2 Atome Natrium, die letzteren in Form von Amalgam, zur Einwirkung, so dass, wenn das Natrium die Reduction des Nitrobenzol's einmal eingeleitet hatte, unterstützt von dem Streben des gebildeten Natriumoxydes, in Hydrat überzugehen, das Anilin die Reduction vollenden sollte: der ganze Vorgang ist in der folgenden Formel ausgedrückt:



Zur Ausführung der Reaction thut man gut mit Benzol zu verdünnen, da bei nicht ganz vorsichtigem Eintragen des Amalgams in die reine Mischung von Anilin und Nitrobenzol leicht starkes Erhitzen und in Folge dessen Verkohlungen erfolgt: die Beendigung der Einwirkung wird durch gelindes Erwärmen unterstützt. Durch Eindampfen der Benzollösung wird leicht reines Azobenzol erhalten, doch sind, was die Ausbeute an letzterem anbetrifft, die bis jetzt erzielten Resultate noch nicht derart, dass man die Methode als eine besonders günstige bezeichnen könnte. Herr Rasenack setzt diese Versuche fort und beabsichtigt namentlich auch Gemenge von Toluidin und Nitrobenzol, sowie von Anilin und Nitrotoluol in der gleichen Weise zu behandeln, in der Hoffnung, auf diesem Wege eine gemischte Azoverbindung (Azotoluolbenzol) zu erhalten.

Endlich untersuchte Herr Dr. Rasenack die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol. Vollkommen entwässertes Nitrobenzol wird von Natriumamalgam auch beim Erhitzen nicht angegriffen, ebenso-

wenig von Natriumstückchen, die sich nur mit einem dünnen, braunen Häutchen überziehen. Setzt man tropfenweise Wasser zu, so tritt schnell Einwirkung ein, die dann fortschreitet und schliesslich Azobenzol bildet. Noch besser und schneller verläuft die Reaction, wenn man das Nitrobenzol in wasserhaltigem Aether auflöst und dieses Verdünnungsmittel hat vor dem früher angewendeten Alkohol den Vorzug, dass sich in ihm das entstandene Natronhydrat nicht auflöst: man braucht nach beendeter Reaction die ätherische Lösung nur abzufiltriren oder abzugliessen um, wenn man 2 Moleküle Natrium auf 1 Molekül Nitrobenzol angewendet hat, direkt reines Azobenzol zu erhalten: mehrere quantitativ ausgeführte Versuche lieferten auf diesem Wege eine so grosse Ausbeute an Azobenzol, wie sie bei keiner andern Darstellungsmethode erreicht werden konnte: 12,3 Grm. Nitrobenzol, in 100 Grm. 5 p. C. Wasser haltenden Aether gelöst, ergaben beim Behandeln mit Amalgam, welches aus 9,2 Grm. Natrium bereitet war, 7,3 Grm. reißes Azobenzol: nach der Berechnung konnten aus 12,3 Grm. Nitrobenzol 9,1 Grm. Azobenzol entstehen; es wurden also über 80 p. C. der theoretischen Ausbeute erzielt.

#### V. Ueber Azophenylen, eine neue Stickstoff-haltige Verbindung der aromatischen Reihe.

(Nach der Sitzung eingegangen.)

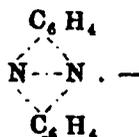
Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche hatte Herr Dr. Rasenack auf meinen Vorschlag auch die Azobenzoëssäure resp. deren Destillation mit Kalkhydrat, mit in Untersuchung gezogen, von der Voraussetzung ausgehend, dass, wenn die Azobenzoëssäure, wie man das gegenwärtig ja wohl allgemein annimmt, sam Azobenzol in derselben Beziehung, wie die Benzoëssäure sam Benzol stände, bei der genannten Reaction Azobenzol gebildet werden müsste. Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt, dagegen Herrn Dr. Rasenack zur Entdeckung einer neuen, höchst interessanten Verbindung geführt, die, ihrer Zusammensetzung nach, mit dem Namen Azophenylen zu bezeichnen ist.

Bei der trocknen Destillation des azobenzoësauren Kalkes mit Kalkhydrat erhält man ein rothes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, welches mit langen gelben Krystallnadeln überdeckt und durchsetzt ist; das Destillat besteht wesentlich aus 2 Substanzen: einmal dem oben genannten Azophenylen, das die Hauptmasse ausmacht, und zweitens einem dunkelrothgefärbten, jedoch nur in untergeordneter Menge auftretendem Körper, dessen nähere Untersuchung sich Herr Dr. Rasenack vorbehält. — Das Azophenylen kann nur auf ziemlich langwierige Weise, durch Sublimation in kleinen Mengen aus dem Platintiegel in vollkommen reinem Zustand erhalten werden, und bildet dann oft über einen Zoll lange, feine, hellgelbe, glänzende

Nadeln, die bei  $170^{\circ}$ — $171^{\circ}$  C. schmelzen und in höherer Temperatur bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren: es ist in heissem Wasser nur sehr wenig löslich, kann aber leicht mit Wasserdämpfen sublimirt werden, wobei es in kleinen, fast farblos erscheinenden Nadelchen erhalten wird, die aber beim Zusammendrücken die gelbe Farbe deutlich erkennen lassen; von kaltem Alkohol braucht es etwa 50 Theile zur Lösung, in heissem Alkohol dagegen ist es leicht löslich, etwas schwerer löslich in Aether und Benzol. — Bei der Sublimation oder der Destillation mit Wasserdampf verbreitet es einen angenehmen Zimmt-ähnlichen Geruch. Gegen verdünnte Säuren verhält es sich, wie gegen Wasser, von conc. Schwefelsäure wird es mit tief dunkelrother Farbe gelöst, aus dieser Lösung jedoch durch Wasser wieder unverändert abgeschieden; durch conc. Salpetersäure scheint ein Nitroderivat gebildet zu werden, das in braunen krystallinischen Massen erhalten wird. Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
C =	80,08	79,76	80,06
H =	4,80	4,78	5,02
N =	15,55	15,75	

Zahlen, die zu der Formel  $C_{12}H_8N_2$  (mit  $80,0^{\circ}$  C.  $4,44^{\circ}$  H und  $15,55^{\circ}$  N) führen, deren Constitution das folgende Schema am einfachsten erläutern möchte:



Das Azophenylen vermag Brom und Wasserstoff direct additionell aufzunehmen, wahrscheinlich in der Art, dass sich die beiden gegenseitig gebundenen Stickstoffaffinitäten lösen.

Das Bromazophenylen entsteht, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Azophenylens Brom zusetzt, oder besser, wenn man 1 Theil Azophenylen in 150 Theilen Benzol löst und dann so lange Brom zu fügt, bis keine Ausscheidung von gelben Krystallnadeln mehr stattfindet: da diese in Brom-haltigem Benzol unlöslich sind, so erhält man im letzteren Fall eine fast theoretische Ausbeute. Der Bromgehalt wurde zu  $46,58^{\circ}$  und  $46,45^{\circ}$  gefunden, während die Formel  $C_{12}H_8N_2Br_2$   $47,05^{\circ}$  Br. verlangt.

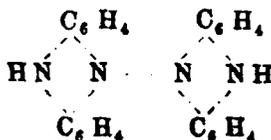
Hydrazophenylen  $C_{12}H_{10}N_2$ . Sättigt man eine alkoholische Lösung von Azophenylen mit Ammoniakgas und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit bald braun und nach einiger Zeit scheiden sich Massen kleiner, farbloser, rhombischer Blättchen aus, die sich schnell zu Boden setzen. Bei einigen derartigen Versuchen konnte man als Zwischenprodukt intensiv blau gefärbte

Krystallnadeln beobachten, die sich beim fortgesetzten Einleiten von Schwefelwasserstoff jedoch in die farblosen Krystalle verwandelten. Man muss die letzteren schnell zwischen Papier abpressen und in verschlossenen Gefässen aufbewahren, weil sie beim Liegen an der Luft meist rasch eine bläuliche oder grünliche Färbung annehmen. Die Analysen lieferten:

I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$
C = 79,23	79,21	79,12
H = 5,77	5,30	5,49
N = 15,20	—	15,38

Das Hydrazophenylen ist in Wasser und Benzol fast unlöslich und wird auch von kaltem Alkohol nur in geringen Mengen aufgenommen; bei etwa 200° C. giebt es Wasserstoff ab und geht schliesslich fast ganz wieder in Azophenylen über, doch kann man dabei fast immer das Entstehen eines blau gefärbten Zwischenproductes beobachten. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es mit intensiv grüner Farbe gelöst und aus der erkaltenden Lösung scheiden sich schön grün gefärbte Krystalle, die jedoch die Säure in nicht constanten Mengen enthalten, ab. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief dunkelgrüner Farbe, die nach einiger Zeit in gelbbraune übergeht: lässt man aber diese Lösung einige Zeit an feuchter Luft stehen, so tritt bald die grüne Farbe wieder hervor und es scheiden sich Massen von olivengrünen Krystallnadeln aus, die beim Auswaschen mit Wasser ananagesetzt Schwefelsäure abgeben, während das Waschwasser schwach grüne Färbung zeigt. Durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Hydrazophenylens mit einer, freie Salzsäure enthaltenden Platinchloridlösung hat Herr Dr. Basenack auch ein Platinchloriddoppelsalz dargestellt, dessen Analyse zu der Formel:  $2(C_{10}H_{10}N_2) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  oder vielleicht,  $C_{20}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  führt.

Ueberhaupt scheint, so weit die bis jetzt angeführten Untersuchungen des Herrn Dr. Basenack schliessen lassen, nicht das Hydrazophenylen selbst die Eigenschaften einer Base zu besitzen, sondern aus ihm beim Behandeln mit Säuren erst eine Base gebildet zu werden, vermuthlich in der Weise, dass 2 Moleküle Hydrazophenylen unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen zu einem Molekül zusammentreten: ist dies richtig, so kommt der, den oben beschriebenen grünen Salzen zu Grunde liegenden Base die Structurformel:



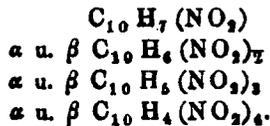
zu; doch können hierüber erst die weiteren Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen, mit denen Herr Dr. Rasenack sich in Bälde zu beschäftigen gedenkt, entscheiden.

98. A. A. de Aguiar: Ueber Nitronaphtaline.

(Eingegangen am 24. April.)

Es mag mir gestattet sein, hier meine weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin werden hauptsächlich 7 gut definirte nitrirte Produkte gebildet, welche sich mit grösserer oder geringerer Mühe durch fractionirte Krystallisationen trennen lassen. Theoretisch sind es wohl nicht die einzigen dieser Klasse, jedoch, da am leichtesten characterisirbar, die bis jetzt am besten studirten Substitutionsprodukte des Naphtalins. Anfangend bei dem wenigst nitrirten Körper, haben wir also



Es hängt nun von der Zeit der Einwirkung und der Concentration der Salpetersäure auf das Naphtalin die Bildung aller dieser Verbindungen oder nur einiger derselben ab, und erscheinen die letzteren nur, wenn die Reaction sehr verlängert wird.

Die Trennung derselben wird gewöhnlich bewerkstelligt durch Aethyl- oder Methylalkohol, Bensen und Chloroform; besser noch und viel rascher gelangt man zum Ziel, wenn man als einziges Lösungsmittel den Eisessig anwendet; und vollständig unvermeidlich wird sich seine Anwendung gestalten, sollte eines Tages die fabrikmässige Darstellung des Naphtalarins ins Leben treten, welcher nothwendiger Weise die eines reinen Dinitronaphtalins vorausgehen muss.

Mononitronaphtalin. Anstatt Naphtalin direkt der Einwirkung starker Salpetersäure in Quantitäten, wie sie von verschiedenen Autoren angerathen werden, auszusetzen, löst man dasselbe in Eisessig, lässt darauf gewöhnliche Salpetersäure einwirken, und kocht schliesslich eine halbe Stunde. Die Reaction geht sehr ruhig vor sich, es erscheinen selbst keine untersalpetersauren Dämpfe; nach dem Erkalten krystallisirt die ganze Masse; man lässt abtropfen, und durch einmalige Krystallisation aus Alkohol erhält man gleich reines Mononitronaphtalin. Bei grösseren Darstellungen braucht man nur die Essigsäure bei 120° abzudestilliren, welche mit der über-schüssigen Salpetersäure und einer Spur des Nitrokörpers überdestillirt,