

Die Hauptmenge wurde ziemlich leicht als eine constant bei 183° siedende Flüssigkeit erhalten (Thermometer in Dampf, 753.3^{mm} Barometerdruck). Die Fractionen zwischen 173—178° waren sehr gering geworden.

Dieses bei 183° siedende Chlorür wurde dann durch concentrirte wässrige Kalilösung in bei 117° siedendes Epichlorhydrin und dieses weiter durch Salzsäure in gewöhnliches Dichlorhydrin verwandelt, dessen ganze Menge, nach wenigen Fractionirungen, zwischen 176 bis 177° (Thermometer in Dampf) überging. A. Watt¹⁾ giebt den Siedepunkt des gewöhnlichen aus Glycerin, Essigsäure und Salzsäure dargestellten Dichlorhydrins zu 176—177° an (Thermometer in Dampf).

Somit entsteht bei der befolgten Darstellungsweise hauptsächlich ein mit dem Allylalkoholchlorür identisches Dichlorhydrin; das gewöhnliche Dichlorhydrin war, wenn überhaupt, nicht in so grosser Menge entstanden, dass es durch weiteres Fractioniren der zwischen 173—178° übergegangenem Antheile nachgewiesen werden konnte.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich die Darstellungsmethode in verschiedener Weise abgeändert habe, zum Beispiel durch Anwendung von mehr oder weniger concentrirter unterchloriger Säure, durch ungleiche Grade der Abkühlung u. s. w., aber immer nur habe dasselbe Resultat erhalten können.

Göthenburg, 5. Juni.

205. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 10. Juni.)

X. Ueber Dichlorbenzoësäure.

Vor einiger Zeit (diese Berichte V, 658) hatte ich Gelegenheit, beiläufig zu erwähnen, dass im Widerspruch mit den Angaben des Hrn. Otto bei der Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure aus der Benzoësäure auch im zerstreuten Licht mehrfachchlorirte Derivate erhalten werden — die auf diesem Wege entstehende Dichlorbenzoësäure habe ich durch Hrn. Dr. Pfeifer genauer untersuchen lassen und, wie die folgende Zusammenstellung ergibt, in ihren Eigenschaften von den bisher beschriebenen Dichlorbenzoësäuren mehrfach unterschieden gefunden.

Ein Gemisch von 1 Theil Benzoësäure (und zwar für verschiedene Versuche Säure verschiedenen Ursprungs) mit 10 Theilen conc.

¹⁾ Diese Berichte V, 258.

Salzsäure und 50 Theilen Wasser wurde in einem, vor Zutritt des directen Sonnenlichtes geschützten Raum 2 Tage lang gekocht unter allmählichem Zusatz einer wässrigen Lösung von 3 Theilen chloresurem Kali, welche derart zugegeben wurde, dass das Volum der kochenden Flüssigkeit stets ziemlich das gleiche blieb. Die zuerst beim Erkalten und nachher durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge nach einander erhaltenen Krystallisationen ergaben bei den Analysen, entsprechend ihrer leichteren Löslichkeit, zunehmende Chlorgehalte in der folgenden Reihenfolge:

I. Fraction	=	23.77 pCt.
II. -	=	26.8 -
III. -	=	27.8 -
IV. -	=	28.9 -

Und in einem andern Versuch:

I. Fraction	=	20.05 pCt.
II. -	=	29.8 -

Da die Monochlorbenzoësäure 22.6 pCt., die Dichlorbenzoësäure 37.17 pCt. enthält, so sieht man leicht, dass hier Gemenge der beiden Säuren vorliegen müssen. Ihre Trennung gelingt am leichtesten durch Ueberführung in die Baryumverbindungen. Zuerst scheidet sich beim Erkalten der heissen, mit kohlenurem Baryt neutralisirten Lösung der monochlorbenzoësäure Baryt in langen, glänzenden, harten Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren das vollkommen reine Salz repräsentiren. Beim weiteren Eindampfen der davon abfiltrirten Lösung erhält man krystallinische Massen, die unter dem Mikroskop deutlich als Gemenge zu erkennen und ihrer Analyse nach Gemenge von monochlorbenzoësäurem und dichlorbenzoësäurem Baryt sind. Die davon getrennte Mutterlauge endlich liefert beim vorsichtigen Eindunsten kleine, kugelige Warzen, welche sich bei der Analyse fast genau nach der Formel: $\text{Ba} \cdot 2(\text{C}_7 \text{H}_3 \text{Cl}_2 \text{O}_2) + 3\text{H}_2 \text{O}$ zusammengesetzt ergaben. Gefunden wurden 9.5 pCt. Krystallwasser, und in dem bei 130°C . getrockneten Salz: 26.24 und 26.20 pCt. Ba (berechnet: 9.4 pCt. $\text{H}_2 \text{O}$ und 26.49 pCt. Ba). Durch Umkrystallisiren gereinigt, wird dieses Salz in feinen, glänzenden, oft bis $\frac{1}{2}$ Zoll langen Nadeln erhalten, deren Analysen nun genau zu den berechneten Zahlen, nämlich 9.4 pCt. Krystallwasser und in der entwässerten Substanz 26.47 pCt. Ba und 27.28 pCt. Cl (berechnet: 27.46 pCt. Cl) führten. Das Salz ist in Wasser leicht löslich: 1 Theil (wasserfrei) bedarf 12.5 Theile Wasser von 28°C . zur Lösung.

Die aus dieser unzweifelhaft reinen Bariumverbindung abgeschiedene Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weichen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche bei 156°C . schmelzen. Sie lässt sich unversetzt sublimiren, verflüchtigt sich in geringer Menge mit den Wasserdämpfen, schmilzt aber, wenn sie

rein ist, nicht unter kochendem Wasser. Die mit ihr ausgeführten Chlorbestimmungen ergaben einen Gehalt von 37.10 und 37.05 pCt. Cl (berechnet: 37.17 pCt.). In Aether und Alkohol ist die Säure leicht löslich, von Wasser (28° C.) sind 1257 Theile nöthig, um 1 Theil Säure zu lösen.

Das in feinen, schwach glänzenden, concentrisch-gruppirtten Nadeln krystallisirende Calciumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, entspricht also der Formel: $\text{Ca} \cdot 2(\text{C}_7 \text{H}_3 \text{Cl}_2 \text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$. Gefunden wurden 7.8 pCt. Wasser (berechnet: 7.8 pCt.), und aus dem entwässerten Salz 9.46 pCt. Ca (berechnet: 9.52 pCt.).

Die hier mitgetheilten Thatsachen über die, durch directe Chlorirung der Benzoësäure erhaltene, 2-fach gechlorte Säure stimmen in mancher Hinsicht nicht überein mit den Angaben, die bis jetzt über Dichlorbenzoësäuren vorliegen. Hr. Beilstein (Ann. Chem. Pharm. CLII, 227) giebt für seine, durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure erhaltene Dichlorbenzoësäure, die nach seinen Untersuchungen mit der, durch Oxydation des Dichlortoluols entstehenden, Säure identisch ist, den Schmelzpunkt zu 201° C. an und findet das Calciumsalz dieser Säure mit 3, das Baryumsalz mit 4 Mol. H_2O krystallisirend und das letztere Salz durch seine Schwerlöslichkeit charakterisirt (100 Theile H_2O von 18° C. nur 1.1 Theil Salz lösend l. c. 233). Für die von Hrn. Otto (Ann. Chem. Pharm. CXXII, 147) aus Dichlorhippursäure dargestellte Dichlorbenzoësäure ist dagegen der Schmelzpunkt bei 196—197° C. gefunden, während der Wassergehalt und die Krystallform ihres Calcium- und Baryumsalzes genau mit den obigen Angaben übereinstimmen.

Ich lasse soeben nach der Methode des Hrn. Beilstein Dichlorbenzoësäure darstellen, um durch eine vergleichende Untersuchung zu entscheiden, ob die erwähnten Differenzen in der That auf der Isomerie der beiden Dichlorbenzoësäuren beruhen.

XI. Azophenylen und Azobenzoësäuren.

Meine früheren Mittheilungen über die Bildung des Azophenylens kann ich heute dahin vervollständigen, dass auch bei der Destillation des metaazobenzoësäuren Kalks das gleiche Azophenylen wie aus para- und orthoazobenzoësäurem Kalk erhalten wird. Und zwar habe ich die hierauf bezüglichen Versuche mit Metaazobenzoësäure ausgeführt, welche aus, einerseits durch directe Nitrirung der Benzoësäure, andererseits aus Metanitrozimmtsäure gewonnener Metanitrobenzoësäure dargestellt war. Was die Metaazobenzoësäure anbetrifft, so theilt dieselbe die unhandlichen Eigenschaften mit ihren beiden Isomeren und ist im Aeussern so gut wie gar nicht von ihnen verschieden. Ihr Kalksalz jedoch charakterisirt sich den Kalksalzen der letzteren gegenüber durch seine Leichtlöslichkeit in Salmiak, so dass

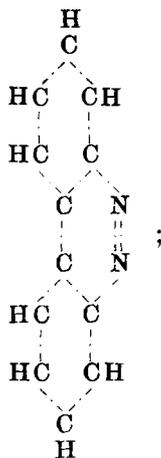
aus einer Lösung von metaazobenzoësauren Ammoniak mittelst Chlorcalcium kaum eine Fällung erfolgt. Trotz der unerquicklichen Eigenschaften der Azobenzoësäure lasse ich doch ihr vergleichendes Studium fortsetzen, und wenigstens soviel kann ich schon jetzt nach den von Hrn. Ruckert erhaltenen Resultaten anführen, dass die verschiedene Färbung der Ortho- und der Paraazobenzoësäure, die bis jetzt eigentlich als das hauptsächlichste Unterscheidungsmerkmal für beide gelten musste, nur durch Verunreinigungen bedingt ist. Wir haben mit mehrfach gereinigter, aus Paranitrozimmtsäure dargestellter Paranitrobenzoësäure eine nur mehr noch schwach gelb gefärbte Paraazobenzoësäure erhalten.

Auch die Darstellung von Mono- und Di-Chlorazobenzoësauren aus den entsprechenden Nitro-Chlorbenzoësauren habe ich in Angriff nehmen lassen, und Hr. Lotz, der diesen Theil der Untersuchungen übernommen hat, beschäftigt sich ferner mit dem eingehenderen Studium von Azobenzolsulfonsäuren, deren eine er bereits aus der, durch Nitriren der Benzolsulfonsäure erhaltenen Nitrosäure mittelst Natriumamalgam dargestellt hat. Eine zweite Azobenzolsulfonsäure wird ebenso aus der, beim Behandeln von Nitrobenzol mit Schwefelsäure entstehenden, Nitrobenzolsulfonsäure bereitet — und ich habe alle Hoffnung, mit Hülfe der letzteren Azosäuren, die krystallisirbar zu sein scheinen, die Constitution aller hierher gehöriger Verbindungen aufklären zu können.

Für das Azophenylen hatten wir als den wahrscheinlichsten Ausdruck seiner Structur die Formel:



aufgestellt. Eine andere Erklärung lässt sich aber auch mit Beibehaltung der, gewöhnlich für die Azoverbindungen angenommenen, Stickstoffbindung ableiten, wenn man die beiden Phenylkerne als miteinander zusammenhängend annimmt. Man gelangt dann zu einer Structurformel, wie sie etwa das folgende Schema ausdrückt:



Eine Formel, die, wie man leicht sieht, der gegenwärtig wahrscheinlichsten Structur des Anthracens correspondirt, die, wenn ich so sagen darf, ein Anthracen repräsentirt, welches an Stelle zweier, im Kern 3-werthig gebundener, CHGruppen zwei Stickstoffatome enthält. Aus den bis jetzt bekannten Thatsachen wüsste ich keinen Grund abzuleiten, der die eine oder die andere der beiden angeführten Formeln für das Azophenylen wahrscheinlich machte. Nur das Eine ist hervorzuheben, dass, wenn die letztere Formel der Constitution des Azophenylens entspricht, dieses direct aus dem Azobenzol, beim Durchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr, gebildet werden müsste. Solche Versuche, bei denen Azobenzol-Dampf über glühenden Kalk etc. geleitet wurde, habe ich nun allerdings früher schon in anderer Absicht ausgeführt. Allein das war zu einer Zeit, in der wir das Azophenylen noch nicht kannten, und ich halte es für sehr leicht möglich, dass damals geringe Mengen dieses Körpers im Gemisch mit unverändertem Azobenzol übersehen wurden. Ich beabsichtige daher, jetzt diese Versuche von Neuem wiederanzunehmen.

Aus dem Bromazophenylen hat Hr. Ruckert vergeblich versucht durch Behandeln mit Ammoniak, in alkoholischer oder wässriger Lösung, ein Amid zu erzeugen. Es wird in beiden Fällen unter Bildung von Bromammonium Azophenylen regenerirt. Dagegen entsteht bei der Einwirkung eines Nitrirungsgemisches oder beim Kochen mit rauchender Salpetersäure aus dem Azophenylen ein Nitroprodukt, welches durch Reductionsmittel in eine Amidoverbindung übergeführt wird. Mit der Untersuchung dieser Produkte, sowie mit dem Studium einer weiteren Reihe von Reactionen, die über die Natur des Azophenylens Aufschluss zu geben versprechen, ist Hr. Ruckert gegenwärtig im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Schliesslich möchte ich erwähnen, dass ich auch die Azozimmt-

säuren mit in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe, namentlich in der Absicht, die bei der Destillation ihrer Kalksalze entstehenden Produkte, die wahrscheinlich in naher Beziehung zum Indol stehen werden, zu studiren. Soweit meine bis jetzt nur im Kleinen ausgeführten Vorversuche reichen, entsteht aus dem paraazozimmsauren Kalk ein, dem Geruch nach lebhaft an Naphtalin erinnernder, Körper, den ich bis jetzt jedoch noch nicht rein und krystallisirt erhalten habe. Wenn dieser Körper, wie es nach den früheren Angaben der HH. Baeyer und Emmerling über die Bildung von Indol aus Nitrozimmsäure höchst wahrscheinlich ist, wirklich Indol ist, so werden sich für die Constitution dieser letzteren Verbindung aus dem Vergleich mit der Struktur des Azophenylens interessante neue Gesichtspunkte ergeben, auf deren Erörterung jedoch näher einzugehen ich mir für eine spätere Mittheilung nach Abschluss meiner Versuche vorbehalte.

XII. Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

Im Anschluss an meine frühere vorläufige Mittheilung (diese Berichte IV, 145) habe ich Hrn. Dr. König veranlasst, die Einwirkung von Salpeteräther auf Sulfoharnstoff und Schwefelcyanammonium genauer zu studiren.

Zunächst ist die dabei gefundene Thatsache von Interesse, dass wirklich, wie ich schon früher vermuthet habe, der Sulfoharnstoff durch Salpeteräther in Schwefelcyanammonium rückverwandelt wird; denn übergiesst man absolut reinen Sulfoharnstoff, der mit Eisenchlorid keine Spur von Rothfärbung mehr zeigt, mit Salpeteräther, so giebt die entstehende Lösung sofort Rhodan-Reaction; danach ist es natürlich selbstverständlich, dass für beide Substanzen die Reaction mit dem Aether in der nämlichen Weise erfolgt. Neben Stickoxyd und Stickstoff, die in Strömen entweichen, wird als Hauptprodukt ein gelbrother Körper erhalten, der, nur in geringer Menge in Lösung bleibend, sich als flockiger Niederschlag ausscheidet. Durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff (von welchem letzteren jedoch kein Schwefel ausgezogen wird) gereinigt, stellt diese Substanz ein gelbes Pulver dar, welches im Wesentlichen alle Eigenschaften des sogen. Pseudosulfocyans besitzt. Die Analysen, die für bei verschiedenen Versuchen erhaltene Substanz übrigens auch untereinander bemerkliche Differenzen zeigen, stimmen jedoch nur wenig mit der meist angenommenen Formel des Pseudosulfocyans: $C_3 N_3 HS_3$ überein:

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
C	22.23	22.82	24.07	20.57
H	2.10	2.52	2.41	0.57
N	25.0	—	—	24.00
S	—	—	—	54.86

Es scheinen demnach noch geringe Mengen von Nebenprodukten gebildet zu werden, welche diese Differenzen bedingen, von deren näherer Untersuchung jedoch abgesehen wurde.

Etwas anders verläuft die Reaction für den Sulfoharnstoff, wenn kein reiner, sondern Salpetersäure haltender Salpeteräther verwendet wird, dann erhält man nämlich im Anfang derselben die Ausscheidung eines farblosen Krystallpulvers, wie ich es in meiner früheren Notiz beschrieben habe, und dieses besteht im Wesentlichen aus salpetersaurem Sulfoharnstoff. Für die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums hat die Gegenwart der Salpetersäure in dieser Beziehung keinen Einfluss.

Wir haben weiter gefunden, dass sich die Methode des Hrn. Reynold, Schwefelcyanammonium in Sulfoharnstoff überzuführen, bedeutend vereinfachen lässt, insofern man dazu den ersteren nicht in fester Form und nicht im trocknen Zustand darzustellen braucht. Sobald in dem nach der Millon'schen Vorschrift bereiteten Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff der letztere gelöst ist, was man zweckmässig durch schwaches Erwärmen beschleunigen kann, dampft man die ganze Lösung bis zu der Concentration, bei welcher etwa Schwefelcyanammonium auskrystallisiren würde, ein, bringt dann die Flüssigkeit in eine kleinere, nur etwa zur Hälfte damit angefüllte Schaal und erhitzt nun schnell über freiem Feuer, bis die braungewordene Masse feinblasig bis zum Rande aufschäumt und sich weisse Dämpfe zu entwickeln beginnen. Entfernt man jetzt das Feuer und giesst sofort in die heisse Masse kaltes Wasser, so lange noch ein Aufbrausen dabei stattfindet, so erhält man nach dem vollständigen Erkalten eine äusserst reichliche Ausscheidung der schönen, seidenglänzenden Krystalle, die dem unreinen Sulfoharnstoff so charakteristisch ist. Man spült dieselben am besten mit kaltem Alkohol ab, krystallisirt sie aus Wasser um und verwandelt die Rhodan-ammonium haltende Mutterlauge durch erneutes rasches Eindampfen in neue Mengen Sulfoharnstoff. Auf diese Weise gelingt es leicht, innerhalb einiger Tage Pfunde von Sulfoharnstoff darzustellen.

Dadurch, dass ich das Eindampfen von Schwefelcyanammoniumlösungen über die oben beschriebene Grenze ausdehnte oder dass ich geschmolzenen Sulfoharnstoff über freiem Feuer stärker, aber nicht bis zum Trockenwerden erhitzte, ist es mir geglückt, eine Reihe schwefelhaltiger höchst interessanter Verbindungen zu erhalten, die als intermediäre Produkte zwischen Sulfoharnstoff und Melam aufzufassen sind. Von diesen Verbindungen, die nur äusserst schwierig, erst nach dutzendweise wiederholtem fractionirten Krystallisiren rein zu erhalten sind, habe ich bis jetzt drei zu isoliren vermocht. Ihrer Zusammensetzung nach entsprechen dieselben nach vorläufigen Analysen wahrscheinlich den folgenden Formeln:

- I. $(\text{Cy}_3) \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$;
- II. $(\text{Cy}_3) \text{---} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} (\text{Cy}_3) \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$;
- III. $(\text{Cy}_3) \text{---} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} (\text{Cy}_3) \text{---} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} (\text{Cy}_3) \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$.

Die Substanz I. ist die in heissem und kaltem Wasser schwerlöslichste, daraus in kleinen Warzen krystallisirend, bis jetzt nur gelb gefärbt erhalten.

II. ist in heissem Wasser am leichtesten löslich und bildet beim Erkalten eine vollkommene Gallerte.

III. ist in kaltem Wasser leichter löslich als II. und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung krystallinisch ab.

Alle drei Verbindungen reagiren schwach sauer und lösen sich in Kali leicht auf, sie entwickeln beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff und liefern dann chlorhaltige Produkte. II. und III. geben mit Eisenchlorid die nämliche Reaction wie Rhodanverbindungen, aber mit essigsäurem Blei einen Niederschlag, der leicht in heissem und auch in vielem kaltem Wasser löslich ist. Die weitere Untersuchung dieser, in mancher Hinsicht ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigenden, Substanzen setzt Hr. Seippel gegenwärtig im hiesigen Laboratorium fort, und hoffe ich, in Bälde Ausführlicheres darüber berichten zu können.

Freiburg i. B., den 7. Juni 1873.

206. Louis Henry: Ueber die Propargylverbindungen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich hoffe in nächster Zeit den ersten Theil meiner Untersuchungen über die Propargylverbindungen definitiv veröffentlichen zu können. Statt bis zur Vollendung dieser Arbeit zu warten, halte ich es für nützlich, schon heute die erhaltenen Resultate übersichtlich mitzutheilen.

Ausser den Methyl-, Aethyl- und Amyl-Propargyläthern, die ich schon früher¹⁾ zur Kenntniss gebracht habe, habe ich seitdem das Bromid und den Essigsäure-Propargyläther erhalten.

Das Bromid $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}$ ist eine dem Allylbromid analoge Flüssigkeit. Seine Dichte ist bei 20° gleich 1.52. Es siedet bei 88° — 90°.

¹⁾ Diese Berichte V, S. 449.