

93. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 7. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Laufe des gegenwärtig zu Ende gehenden Wintersemesters sind im hiesigen Universitätslaboratorium mehrere wissenschaftliche Arbeiten durchgeführt worden, über deren Resultate ich mir erlaube, der Gesellschaft in Folgendem kurzen Bericht zu ertatten.

I. Hr. Dr. Hermann Goldenberg war mit der Untersuchung einiger Benzoinderivate beschäftigt, um Beiträge zur Ermittlung der Constitution dieser interessanten Körpergruppe zu liefern. Limpricht und Schwanert haben (Annalen der Chemie und Pharm. 155, 59) das Desoxybenzoïn durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 190° in Toluylen und Dibenzyl übergeführt. Da das Ausgangsmaterial nicht aus Benzoïn, sondern aus Toluylen dargestellt worden war, so schien es nicht ganz überflüssig zu sein, das Benzoïn selbst vollkommen zu reduciren. In der That liefert Letzteres bei längerem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° unter Abscheidung von sehr viel Jod eine dicke Schmiere, welche nach dem Waschen mit kohlen saurem Alkali sich in Aether klar löste und beim Verdunsten desselben ein allmählig krystallinisch erstarrendes Oel hinterliess. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper in langen, glasglänzenden, spiessigen Nadeln erhalten, welche bei 50° schmelzen und in allen Eigenschaften genau mit aus Benzylchlorür dargestelltem Dibenzyl übereinstimmten. Dieselben ergaben 91.87 pCt. Kohlenstoff und 7.52 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{14}H_{14}$ beziehungsweise 92.31 und 7.69 pCt. verlangt.

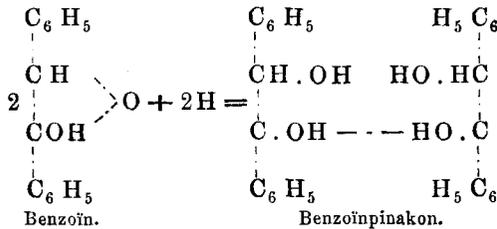
Hr. Goldenberg stellte darauf aus reinem Benzoïn nach dem von Zinin angegebenen Verfahren (Ann. der Chem. 119, 179 und 126, 218) Desoxybenzoïn (bei $54-55^{\circ}$ schmelzende Tafeln) dar, neben welchem stets auch das in spröden Nadeln krystallisirende, bei 62° schmelzende Toluylenhydrat erhalten wurde. Beide Verbindungen liessen sich durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure sehr glatt in Dibenzyl überführen. Es ist auf diese Weise ein neuer directer Beweis dafür geliefert, dass die Structur des Kohlenstoffkernes des Benzoïns und seiner Reductionsprodukte die gleiche ist, wie diejenige des Dibenzylkernes.

Bei der Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure auf Benzoïn beobachtete Hr. Goldenberg die Bildung eines bis jetzt nicht beschriebenen Condensationsproductes des Benzoïns, welches in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und auch von siedendem Weingeist nicht gerade sehr leicht gelöst wird. Von Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat möglichst getrennt, schmolz die neue Verbindung bei

190°, lieferte aber in diesem Zustande keine zu einer möglichen Formel stimmende Zahlen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 208° und blieb hier constant. Die Verbrennung lieferte nun 78.63 bis 78.74 pCt. Kohlenstoff und 5.81 bis 6.11 pCt. Wasserstoff. Danach besitzt der Körper die Formel $C_{28}H_{26}O_4$, welche 78.87 pCt. C und 6.10 pCt. H verlangt. Die neue Verbindung besteht aus 2 Mol. Benzoin und 2 Atomen Wasserstoff und ist ein pinakonartiges Benzoinderivat: Benzoinpinakon. Die Krystalle sind lange, feine, glänzende Nadeln, welche constant bei 208° schmelzen.

Das Benzoinpinakon bildet sich auch bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Benzoinlösung, welche durch Salzsäure stets schwach sauer gehalten wird. Als Nebenprodukt entsteht hierbei das in grossen Tafeln krystallisirende und bei 130° schmelzende Hydrobenzoin.

Am reichlichsten wird das Benzoinpinakon erhalten, wenn man eine alkoholische Benzoinlösung auf granulirtcs Zink giesst und sehr allmählig mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol in kleinen Portionen hinzufügt. Die Flüssigkeit erfüllt sich dann alsbald mit einem Magma der schwer löslichen Nadelchen, deren Menge sich längere Zeit hindurch beträchtlich vermehrt. Vorgang und Constitution entsprechen folgendem Ausdruck:



II. Die HHrn. Julius Bonné und Goldenberg untersuchten ein Silberderivat des Biuretes. Finckh gab an (Annalen der Chemie u. Pharm. 124, 332), aus einem Lösungsgemisch von Biuret und Silbersulfat durch Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von der Formel des cyanursäuren Silbers erhalten zu haben. Das entsilberte Filtrat schied beim Verdampfen Harnstoff und Harnstoffnitrat ab. Diese Notiz lässt manchen Zweifeln Raum, sodass eine Wiederholung des Versuches wünschenswerth erschien.

Es wurde zuerst auf die Reindarstellung des Biurets nach den Angaben von A. W. Hofmann (Berichte IV, 263) die grösste Sorgfalt verwendet. Eine gesättigte wässrige Lösung desselben wurde sodann mit viel Silbernitrat versetzt und sehr allmählig Ammoniakflüssigkeit oder verdünnte Natronlauge hinzugegeben. Dabei fiel ein

weisser, im Lichte sich schnell schwärzender Niederschlag, welcher nach dem Ansammeln und Auswaschen und Trocknen im dunklen Vacuum beim Verbrennen stets 69.5 bis 69.9 pCt. noch etwas paracyansilberhaltiges metallisches Silber hinterliess. Bei neuen Darstellungen wurde daher so verfahren, dass auf je ein Molekül Biuret die diesem Metallgehalte entsprechende Menge Silbernitrat zur Anwendung kam. Durch sorgfältiges Ausfällen mit Natronlauge gingen sowohl das Biuret, als auch das Silber vollkommen in den Niederschlag über. Im Filtrate konnte Harnstoff auf keine Weise aufgefunden werden, sodass es danach scheint, als habe Finckh harnstoffhaltiges Biuret angewendet.

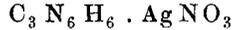
Das im Vacuum vollkommen getrocknete Silberbiuret lieferte bei der Analyse 6.54 pCt. C, 1.02 pCt. H, 12.49 pCt. N und 69.62 pCt. Ag, während die am nächsten kommende Formel $C_2 H_3 Ag_2 N_3 O_2$ verlangt: 7.57 pCt. C, 0.94 pCt. H, 13.25 pCt. N, 68.13 pCt. Ag. Der Ueberschuss an gefundenem Metall, die zu geringen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff erklären sich zum grössten Theile dadurch, dass stets bei den Zersetzungen Paracyansilber entsteht, welches vom Silber getrennt und als solches unzweifelhaft erkannt werden konnte. Den sichersten Beweis dafür, dass der Niederschlag ein wirkliches Biuretderivat ist, liefert die Wiederherstellbarkeit des Biuretes aus ihm. Zu diesem Zwecke wurde das Diargentbiuret in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt. Das Filtrat wurde darauf von überschüssigem Gase befreit und gab nun sämtliche Biuretreactionen in vorzüglicher Schönheit. Beim Eindampfen krystallisirte reines Biuret, welches bei einer Verbrennungsanalyse 23.30 pCt. C und 4.85 pCt. H gab, entsprechend den aus der Formel $C_2 O_2 N_3 H_5$ berechneten Zahlen 23.42 u. 4.80 pCt.

Das Diargentbiuret löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak, etwas auch in Natronlauge, und fällt beim Neutralisiren der Flüssigkeiten wieder aus. In feuchtem Zustande zersetzt es sich am Lichte ausserordentlich schnell; vollkommen trocken dagegen hält es sich besser. Bei der freiwilligen Zersetzung nimmt der Silbergehalt continuirlich zu, sodass sein Ansteigen bis auf 79 pCt. verfolgt wurde. Auch in diesem Zustande indessen besteht die Masse noch zum grössten Theile aus Biuretsilber, da nach der Abscheidung des Metalles durch Schwefelwasserstoff stets unverändertes Biuret in Lösung geht.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss im Oelbade auf 270 bis 280° liefert das trockne Diargentbiuret Wasser, wenig Kohlensäure und Ammoniak und einen Rückstand, welchem durch verdünnte Salpetersäure viel Silber entzogen werden kann. Das Ungelöste giebt an Ammoniak Cyansilber ab, während der letzte Rückstand Paracyansilber ist.

III. Hr. Carl Zimmermann stellte aus Melamin neue Silber-

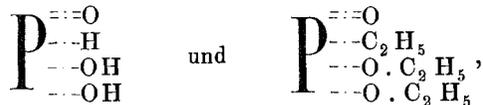
verbindungen dar. Nach der Angabe Liebig's scheidet sich aus einem heissen Lösungsgemisch von Melamin und Silbernitrat beim Erkalten ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Formel



aus, dessen Zusammensetzung sich beim Umkrystallisiren nicht verändert. Wird nun, nach den von Hrn. Zimmermann angestellten Versuchen, diese Verbindung mit einem starken Ueberschusse kalt gesättigter Silbernitratlösung erhitzt, so löst sie sich auf, und beim Erkalten krystallisiren schöne Nadeln, welche durch Abgiessen von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurden. Dieselben sind Melamindiargentnitrat $\text{C}_3 \text{N}_6 \text{H}_6, 2 \text{AgNO}_3$. Durch Salzsäure zersetzt, lieferten sie eine Chlorsilbermenge, welche einem Silbergehalte von 46.12 pCt. entsprach. Beim Verbrennen und längere Zeit fortgesetztem Glühen im Luftstrome hinterliessen sie 46.21 pCt. Metall. Die obige Formel verlangt 46.35 pCt.

Uebergiesst man das Melamindiargentnitrat mit Ammoniakflüssigkeit, so zerfallen die Krystalle zu einem weissen amorphen Pulver, welches direct reines Diargentmelamin $\text{C}_3 \text{N}_6 \text{H}_4 \text{Ag}_2$ ist; denn es hinterlässt bei vollkommenem Verbrennen 63.52 pCt. Silber, während die Theorie 63.53 pCt. verlangt. Das Diargentmelamin soll zum Ausgangsmateriale für Darstellung zweifach alkylisirter Melamine gemacht werden.

IV. Hr. Carl Zimmermann hat eine ausführliche Arbeit über die Constitution des Phosphorigsäureäthylesters und der phosphorigen Säure durchgeföhrt. Bisher stehen sich betreffs beider noch zwei Ansichten mit nahezu gleicher Berechtigung gegenüber. Die eine leitet die phosphorige Säure und ihre Derivate von fünfwerthig gesättigtem Phosphor ab:



während die andere in ihnen dreiwerthig gesättigten Phosphor annimmt:



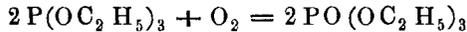
Für den Phosphorigsäureester muss sich die Frage, nachdem A. W. Hofmann (diese Berichte V, 104) die Alkylphosphinsäuren dargestellt hat, leicht entscheiden lassen. Enthält er fünfwerthig gesättigten Phosphor, so muss er durch Verseifung und energische Oxydation in Salze der Aethylphosphinsäure, resp. diese Säure selbst übergehen und darf durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verändert werden.

Bei der Verseifung wird reines Triäthylphosphit sehr schnell in gewöhnliche phosphorigsaure Salze verwandelt, welche aus Silberlösung

Metall reduciren und in das schwer lösliche charakteristische Bariumsalz $(\text{BaHPO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ übergeführt werden können. Die Identität des Letzteren wurde durch die Analyse festgestellt.

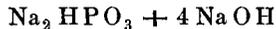
Der Ester wird ferner durch Salpetersäure sehr leicht oxydirt. Nach dem von Hofmann für die Darstellung der Methyl- und Aethylphosphinsäure angegebenen Verfahren wurde keine Spur Aethylphosphinsäure gewonnen. Die Bleisalze lösten sich in Essigsäure nicht, sondern enthielten nur Bleiphosphat.

Endlich wurde der Phosphorigsäureäthylester durch mehr als zwei-monatliches Verweilen in einer reinen und trocknen Sauerstoffatmosphäre vollkommen glatt in den Phosphorsäureester übergeführt. 5,4287 Grm. nahmen dabei 0,4984 Grm. an Gewicht zu, während die Gleichung



eine Sauerstoffabsorption von 0.5232 Grm. verlangt. Das Oxydationsprodukt hatte den unangenehmen Geruch nach Phosphorigsäureester vollkommen verloren und ging bei 214° vollkommen über. Eine vollständige Analyse bewies, dass Triäthylphosphat wirklich vorlag.

Schliesslich wurde noch der Versuch gemacht, ein dreibasisches Alkalisalz der phosphorigen Säure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde chemisch reine phosphorige Säure zunächst mit vollkommen reinem Natriumhydrat neutralisirt und die ganz concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit doppelt soviel reinem Natriumhydrat versetzt, als zu ihrer Bildung verwendet worden war. Die nach dem Verhältnisse



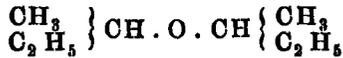
gemischte Lösung wurde darauf mit viel absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich ein zäher Syrup am Boden aus, während der Alkohol sehr starke alkalische Reaction annahm. Der zähe Niederschlag wurde öfters mit absolutem Alkohol durchgearbeitet, bis Letzterer kaum mehr merkbar alkalisch wurde. Versuche, den Syrup im Vacuum wenigstens nach langer Zeit zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl, sodass auf eine vollständige Analyse des Salzes verzichtet werden musste. Es wurden deshalb beliebige Quantitäten durch Salpetersäure oxydirt und jedesmal eine Phosphor- und Natriumbestimmung gemacht. Dieselben ergaben die Atomverhältnisse:

$$\begin{aligned} \text{P} &: \text{Na} \\ 1 &: 2.87 \\ 1 &: 3.01. \end{aligned}$$

Das unoxydirte Salz reagirte stark alkalisch und reducirte massenhaft Silber aus seinen Lösungen. Es ist demnach nicht zu bezweifeln, dass ein dreibasisches Natriumsalz der phosphorigen Säure $\text{P}(\text{ONa})_3$ existirt, welches nur noch weniger beständig ist, als dreibasische Al-

kaliphosphate. Dass dasselbe nicht krystallinisch zu erhalten war, ist bei den Eigenschaften der phosphorigsauren Alkalien nicht auffällig.

V. Hr. Fr. Kessel stellte durch gegenseitige Einwirkung von reinem Aethylidenoxychlorür $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ und Zinkdiäthyl in wasserfreiem Aether und Fractionirung des Produktes den zwischen 120 und 122° siedenden secundär-normalen Butyläther oder Aethyl-Methyl-Carbinoläther



dar. Dass derselbe in der That die vermuthete Constitution (die Molekularformel war durch Analyse festgestellt worden) besitzt, wurde durch Ueberführung der neuen Verbindung durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in genau bei 117 bis 118° siedendes secundäres Butyljodür nachgewiesen. Letzteres enthielt 68.64 pCt. Jod, während die Formel $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{J}$ 69.02 pCt. verlangt.

VI. Hr. Silv. Zuckschwerdt unterwarf die von Frankland entdeckte Dinitroäthylsäure der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs.

Durch längeres Verweilen von Zinkäthyl in einer Atmosphäre von reinem Stickoxydgase wurde nach Frankland's Angaben die Verbindung $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \text{O}_2 \cdot \text{Zn} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$ als krystallinische Masse gewonnen, darauf mit Wasser in das basische Zinksalz der Dinitroäthylsäure $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \text{O}_2 \cdot \text{Zn} \text{OH}$ übergeführt und aus diesem durch Zersetzung mit Kohlensäure das neutrale Salz dargestellt. Da Hr. Zuckschwerdt nicht, wie Frankland es that, die Lösung bis fast zur Trockne eindampfte, so erhielt er anstatt des in kleinen Nadeln krystallisirenden Salzes $(\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{Zn})_2 + \text{H}_2 \text{O}$ grosse, farblose, rhombische Krystalle von der Formel $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{Zn} + \text{H}_2 \text{O}$. Die Analyse ergab nämlich 6.93 bis 7.12 pCt. Krystallwasser und 24.78 , 25.01 und 25.07 pCt. Zink. Letztere Formel verlangt 6.89 und 24.90 pCt. Das entwässerte Salz enthielt nach einer vierten Bestimmung 26.63 pCt. Metall, während die Theorie 26.76 pCt. erfordert.

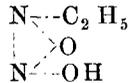
Das Zinksalz wurde darauf in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, in einem anderen Falle mit Zinkstaub, Eisenfeile und Natronlauge, der Destillation unterworfen; die übergelassenen Gase wurden in reiner Salzsäure aufgefangen, die Chlorwasserstoffverbindungen bei mässiger Wärme zur Trockne verdunstet, gewogen und mit absolutem Alkohol erschöpft. Dieser löste Aethylammonchlorür auf und liess Salmiak grösstentheils ungelöst zurück. Beide wurden in trockenem Zustande gewogen, in Platinchloridverbindungen übergeführt, diese wieder ihrem Gewichte nach bestimmt und durch Glühen ihr Platingehalt ermittelt.

Auf diese Weise gab das Zinksalz folgende Zahlen:

	1.	2.	Theorie.
$\text{NH}_4 \text{Cl} + \text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5)\text{H}_3 \text{Cl}$	101.17 pCt.	102.30 pCt.	103.45 pCt.
darin $\text{NH}_4 \text{Cl}$	39.80 -	40.31 -	41.00 -
$\text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5)\text{H}_3 \text{Cl}$	57.78 -	61.44 -	62.45 -
Platingehalt in $[\text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5)\text{H}_3]_2 \text{PtCl}_6$	39.28 -	39.13 -	39.52 -

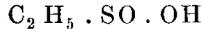
Nach diesen Zahlen liefert die Dinitroäthylsäure durch nascirenden Wasserstoff gleiche Moleküle Aethylamin und Salmiak:

$\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \text{O}_2 \text{H} + 8 \text{H} = \text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5)\text{H}_2 + \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$,
und die zu vermuthende Constitutionsformel



erhält damit eine wesentliche Stütze.

VII. Hr. S. Zuckschwerdt dehnte darauf seine Untersuchung auch auf das Additionsprodukt des Schwefligsäureanhydrids und Zinkäthyls aus. Nach Hobson (Annalen 102, 73) soll dabei das Zinksalz einer Aethyltrithionsäure $\text{HO} \cdot \text{S}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{O}_5 \end{array} \right.$ entstehen, während Wischin (Annalen 139, 364) nur das einer Aethylsulfinsäure



erhalten konnte. Bei dem durchgehenden Gegensatz zwischen beiden durch zahlreiche Analysen mehrerer Derivate belegten Arbeiten erschien eine Wiederholung der Reaction wünschenswerth. Hr. Zuckschwerdt liess nach Hobson's Angaben trocknes schwefligsaures Gas von Zinkäthyl bis zur Sättigung absorbiren, erhielt dabei aber nur das Zinksalz der Wischin'schen Säure. Wie auch die Bedingungen modificirt wurden, um Schwefligsäureanhydrid in grösserer Menge zur Anlagerung zu bringen: es wurde nie ein anderes Resultat, niemals das Hobson'sche Salz erhalten. Angestellte Analysen des gereinigten Zinksalzes führten stets vollkommen zuverlässig zu der Formel $(\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{SO} \cdot \text{O})_2 \text{Zn} + \text{H}_2 \text{O}$, und die mit dem Bariumsalze ausgeführten Bestimmungen stimmten zu dem Ausdrucke



Mussten so die Angaben Wischin's einfach bestätigt werden, so liessen dieselben doch noch einen dunklen Punkt, welcher zu näherem Eingehen aufforderte. Bei der Oxydation der Aethylsulfinsäure durch Salpetersäure erhielt Wischin nämlich neben Aethylsulfonsäure



noch ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches wegen Mangels an Material nicht analysirt wurde. Denselben Körper gewann Hr. Zuckschwerdt bei directer Oxydation des äthylsulfinsauren Zinks mit concentrirter Salpetersäure in viel grösserer Menge, als wenn — wie Wischin es that — die freie Aethylsulfinsäure in concentrirter

wässriger Lösung der Salpetersäurewirkung unterworfen wurde. Die Ausbeute liess sich sogar bis auf ein Drittel des angewandten Zinksalzgewichtes steigern. Aus siedendem Alkohol lässt sich diese Verbindung leicht umkrystallisiren und vollkommen rein gewinnen. Sie bildet dann grosse, farblose, glänzende Tafeln und Blätter, welche constant bei 81.5° schmelzen, sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unverändert verflüchtigen, bei schneller Temperaturerhöhung aber unter vorausgehendem Dunkelwerden verkohlen.

Der neue Körper enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Schwefel und Stickstoff. Beim Verbrennen im Luft- oder Sauerstoffstrome erfüllt sich das ganze Rohr mit rothen Dämpfen, sodass die Oxydationsprodukte über eine lange Schicht glühenden Kupfers geleitet werden müssen, um alle Stickoxyde zu zersetzen. Die Bestimmung des Stickstoffs durch Glühen mit Natronkalk giebt in Folge dessen viel zu wenig Ammoniak. Eine Reihe von Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 23.13\text{--}23.50, & \text{H} &= 5.01\text{--}5.18, & \text{N} &= 4.24\text{--}4.36, \\ & & \text{S} &= 31.10\text{--}31.43. \end{aligned}$$

Diese Ergebnisse führen zur Formel $\text{C}_6 \text{H}_{15} \text{S}_3 \text{O}_7 \text{N}$, welche

$$\text{C} = 23.30, \quad \text{H} = 4.85, \quad \text{N} = 4.53, \quad \text{S} = 31.07$$

verlangt.

In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, von siedendem Wasser wird sie unter Umwandlung der vorher neutralen in stark saure Reaction gelöst, dabei aber gleichzeitig in Aethylsulfonsäure, Schwefelsäure (ca. 12 pCt.) und etwas Ammoniak zersetzt.

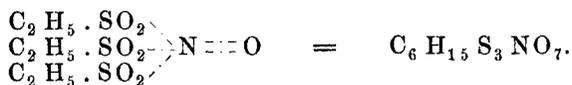
Beim Kochen mit Alkalien geht die Verbindung schnell in äthylsulfonsaures Salz unter Ammoniakentwicklung über. Die Menge des Letzteren macht wenig mehr aus, als dem vierten Theile der Stickstoffmenge entspricht. Daneben findet sich wenig Schwefelsäure vor.

Mit Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, entsteht Aethylsulfonsäure, ca. 4 pCt. Schwefelsäure, dagegen fast die theoretische Menge Ammoniak, welche einer Stickstoffquantität von nahezu 4.2 pCt. entsprach.

Phosphorsuperchlorid zersetzt den Körper leicht. Es entweicht Salzsäure und Chlor, das Produkt enthält neben Phosphoroxychlorid viel Phosphortrichlorür, und anstatt des Chlorürs der Aethylsulfonsäure entsteht die Verbindung $\text{Cl} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$, welche in Aethylenchlorürsulfonsäure $\text{Cl} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ verwandelt wurde. Letztere wurde in dem charakteristischen Silbersalze nachgewiesen.

Die Aethylsulfonsäure wurde stets in ihrem Bariumsalze erkannt und jedesmal durch Bestimmung des Bariumgehaltes identificirt. Sie war in allen Fällen das Hauptprodukt, und zwar wurde sie bei allen Zersetzungen in wesentlich grösserer Menge, als 2 Moleküle auf ein Molekül $\text{C}_6 \text{H}_{15} \text{S}_3 \text{NO}_7$ gewonnen.

Die Summe aller Erscheinungen führt zu folgender Constitutionsformel als der den Thatsachen bestentsprechenden:



Die Verbindung wäre danach Trisulfonäthyl-Stickoxyd. Bei den Spaltungen entstehen 3 Mol. Aethylsulfonsäure und $\text{H}_3 \text{NO}$, welches sich entweder zu Stickstoff, Wasser und wenig Ammoniak oder, unter Oxydation eines geringen Theiles der Aethylsulfonsäure zu Schwefelsäure und Zersetzungsprodukten des Aethyls, zu Ammoniak umgewandelt.

VIII. Hr. Carl Forster stellte das bisher unbekanntes Mercuridphenylammonchlorür $\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HCl}$ dar. Dasselbe entsteht neben der bekannten Verbindung $\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{HgH}_4 \text{Cl}_2$, wenn man siedende Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid mit einander mischt. Das Mercuriddiphenylammonchlorür bleibt gelöst, während die neue Verbindung, ein „phenylirtes weisses Präcipit“, sich als gelblicher Niederschlag absetzt und durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol rein gewonnen werden kann. Es ist amorph und unlöslich. Durch die Analyse wurde die Formel $\text{C}_6\text{H}_6 \text{NHgCl}$ bestätigt:

Berechnet.	Gefunden.
C 21.98	21.60
H 1.83	2.00
N 4.28	4.52
Cl 10.84	11.15
Hg 61.07	60.96—61.47.

IX. Hr. Forster untersuchte die Einwirkung des Mercuridphenylammonchlorürs auf substituirte Thioharnstoffe.

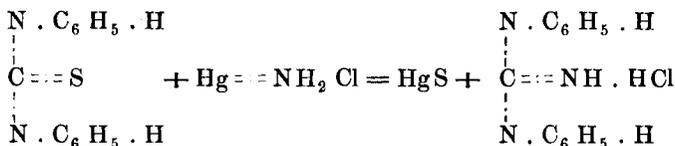
Er kochte zu diesem Zwecke zunächst eine alkoholische Lösung von Diphenylthioharnstoff mit dem phenylirten weissen Präcipit, bis keine Bildung von Schwefelquecksilber mehr stattfand. Das alkoholische Filtrat lieferte beim Eindampfen ein krystallinisches Chlorwasserstoffsalz, welches beim Versetzen mit Ammoniak die unlösliche Base abschied. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde Letztere in glänzenden, langen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 143° lag. Die Basis war Triphenylguanidin, da die Resultate angestellter Analysen durchaus der Formel $\text{CN}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{H}$ entsprachen:

Theorie.	Versuch.
C 79.44	79.29—79.76
H 5.93	6.30—6.27
N 14.63	14.37.

Das aus der Base wieder dargestellte Chlorwasserstoffsalz hat die Formel $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl + H_2O$:

	Theorie.	Versuch.
H_2O	5.27	5.40—5.60
Cl	10.40	10.90.

Die Zersetzung war verhältnissmässig sehr glatt nach der Gleichung:



verlaufen.

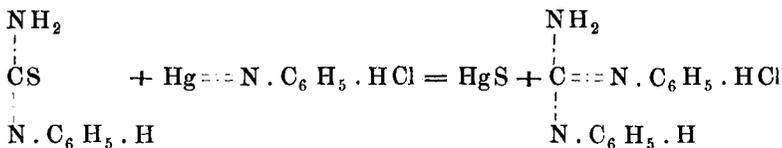
Als eine alkoholische Lösung von Monophenylthioharnstoff mit phenylirtem Präcipitat gekocht wurde, liess sich die Entschwefelung weniger leicht durchführen. Es bildeten sich Zwischenprodukte, welche noch Schwefel und Quecksilber enthielten und erst nach mehrtägigem Sieden nahezu vollkommen zersetzt wurden. Das alkoholische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten einen krystallinisch werden den Rückstand, aus welchem durch Zusatz von Ammoniak und Umkrystallisiren der niederfallenden Basis aus siedendem Weingeist platte, bei 147° schmelzende Nadeln von Diphenylguanidin



erhalten wurden:

	Theorie.	Versuch.
C	73.93	73.70
H	6.16	5.93
N	19.91	—

Das Resultat war auffallend, da nach der Gleichung:



ein dem bei 147° schmelzenden Diphenylguanidin Isomeres, vielleicht das Melanilin von 131° Schmelzpunkt, zu erwarten war.

Als Diphenylsulfoharnstoff in ganz gleicher Weise durch gewöhnliches weisses Präcipitat entschwefelt wurde, entstand — der Voraussetzung gemäss. — dasselbe bei 147° schmelzende Diphenylguanidin, analog der Darstellung aus Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd in ammoniakhaltigem Alkohol nach Hofmann. Dasselbe lieferte:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 74.14 \text{ bis } 74.30 \\ \text{H} &= 6.31 - 6.41. \end{aligned}$$

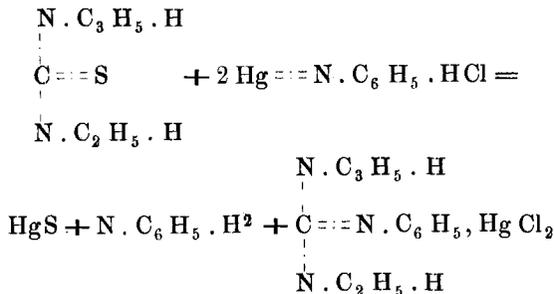
Um auch noch andere, nicht aromatische Thioharnstoffe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, wurde aus Allylsenföl und Aethylamin der nur schwer krystallisirende Allyl-Aethylthioharnstoff dargestellt und der beschriebenen Entschwefelung mit phenylirtem Präcipitat unterzogen. Dieselbe verlief nur langsam und lieferte zunächst ein aus Wasser umkrystallisirbares, in schönen, farblosen, glänzenden Tafeln anschliessendes Salz, welches an trockner Luft leicht verwittert. Die Zusammensetzung in getrocknetem Zustande kam der Formel $\text{C}_{12} \text{H}_{17} \text{N}_3 \text{HgCl}_2$ sehr nahe. Der Wasserstoffgehalt würde eher der Formel $\text{C}_{12} \text{H}_{19} \text{N}_3 \text{HgCl}_2$ entsprechen, welche jedoch kaum innere Wahrscheinlichkeit für sich hat:

	Theorie.		Versuch.
	$\text{C}_{12} \text{H}_{17} \text{N}_3 \text{HgCl}_2$.	$\text{C}_{12} \text{H}_{19} \text{N}_3 \text{HgCl}_2$.	
C	30.38	30.25	30.94
H	3.59	3.99	4.13
N	8.86	8.82	—
Hg	42.19	42.02	41.55
Cl	14.98	14.92	14.56.

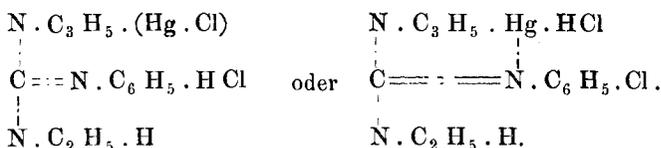
Leider fehlte es bis jetzt an Material, um die Analyse zu wiederholen, doch gaben zwei Krystallwasserbestimmungen eine weitere Bestätigung, indem sie Werthe lieferten, welche für die frischen Krystalle zur Formel $\text{C}_{12} \text{H}_{17} \text{N}_3 \text{HgCl}_2$ führen:

	Theorie.	Versuch.
$\text{H}_2 \text{O}$	3.66 pCt.	3.62 und 3.76 pCt.

Die Verbindung ist demnach aus den Elementen gleicher Moleküle Allyl-Aethyl-Phenylguanidin und Quecksilberchlorid zusammengesetzt und nach der Gleichung:



entstanden, wobei das Quecksilber ohne Zweifel an Stickstoff gebunden ist, sodass rationelle Formeln entstehen wie:



X. Hr. Dr. Valerius Hemilian hat Versuche zur Feststellung der Constitution der isomeren Crotonsäuren angestellt. Lässt man PCl_5 auf Acetyloessigäther einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser, so entstehen dabei, wie Geuther gezeigt hat, zwei isomere Chlorcrotonsäuren $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{ClO}_2$, von denen die eine (Schmelzpunkt 94°) mit Natriumamalgam die feste Crotonsäure giebt, während die andere (Schmelzpunkt 59.5°) eine flüssige Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$ liefert. Letztere, die von Geuther mit dem Namen Quartenylsäure oder Isocrotonsäure bezeichnet wurde, liefert, nach diesem Chemiker, beim Schmelzen mit KHO , gleich der festen Crotonsäure, nur Essigsäure. Hr. Hemilian hat die Angaben Geuther's im Wesentlichen richtig gefunden, ausserdem aber bemerkt, dass die flüssige, bei 172° siedende, bei -10° nicht erstarrende Isocrotonsäure beim Erwärmen in die krystallinische, bei 72° schmelzende, gewöhnliche Crotonsäure übergeht. Dieser Uebergang vollzieht sich schon zum Theile beim Destilliren und ist vollkommen glatt beim Erwärmen der flüssigen Säure im zugeschmolzenen Rohre auf $170-180^\circ$. Die flüssige Säure (55.62 pCt. C und 7.23 pCt. H) erstarrte vollkommen nach 2stündigem Erhitzen auf genannte Temperatur zu blätterigen, bei 72° schmelzenden Krystallen mit 55.61 pCt. C und 7.17 pCt. H; die Formel $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$ verlangt 55.81 pCt. C und 6.97 pCt. H. Dieses Verhalten der flüssigen Isocrotonsäure erklärt vollkommen den Schmelzversuch Geuther's.

Zur Bestimmung der Constitution der gewöhnlichen krystallinischen Crotonsäure wandte Hr. Hemilian folgendes Verfahren an. Reine feste Crotonsäure (aus β -Oxybuttersäure, nach dem Verfahren von Wislicenus dargestellt) wurde mit rauchender HJ oder HBr auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei vereinigt sich die Crotonsäure mit 1 Molekül HJ , resp. HBr und giebt ein Gemisch der isomeren Haloïdsubstitute der normalen Buttersäuren. Durch Kochen des Bromwasserstoffadditionsproduktes mit schwefligsaurem Ammonium wurden die Bromsäuren in Sulfosäuren übergeführt und die Bariumsalze letzterer durch Krystallisation und partielles Ausfällen mit Alkohol in zwei Theile getheilt, von denen der eine, grössere, gut krystallirende Theil sich als α -sulfobuttersaures Barium, der andere, kleinere, garnicht krystallisirende Theil als β -sulfobuttersaures Barium erwies. Aus den Jodsäuren, von denen die eine gut krystallisirte, wurden durch Kochen mit KOH die entsprechenden Oxybuttersäuren dargestellt und aus letzteren das charakteristische, schwer lösliche α -oxybuttersaure

Zink neben dem leicht löslichen, amorphen β -oxybuttersauren Zinksalze erhalten. Das gleichzeitige Entstehen der Säuren der α - und β -Substitutionsreihe aus der festen Crotonsäure beweist für Letztere die Structurformel $\text{CH}_3\text{---CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, da eine Säure von der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}\text{---CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ nur β - und γ -, dagegen keine α -Derivate liefern kann. Der isomeren flüssigen Isocrotonsäure müsste danach die Structurformel $\text{CH}_2=\text{CH}\text{---CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ zukommen, die jedoch wegen stetiger Beimengung von fester Crotonsäure kaum durch die Untersuchung der Additionsprodukte der Haloïdwasserstoffsäuren bewiesen werden kann. Ein bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführter Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kalium führte bei der Isocrotonsäure bis jetzt auch noch zu keinen entscheidenden Resultaten. Die Oxydationsprodukte bestanden aus Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure, enthielten dagegen keine Malonsäure und keine Propionsäure.

94. F. C. Hartwig: Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen.

(Mitgetheilt von L. Carius.)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 16. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folgendem erlaube ich mir, auf Wunsch des Herrn Hartwig eine kurze Mittheilung über eine Untersuchung zu machen, über die er selbst demnächst ausführlich berichten wird. — Das Thallium gehört schon zu den besser gekannten Elementen, auch sein Atomgewicht ist nach den Bestimmungen der spec. Wärme von Regnault festgestellt. Dagegen fehlt es an der sichern Ermittlung der Moleculargrösse der Verbindungen des Thalliums, da weder die chemischen Eigenschaften desselben so grosse Analogien mit denen anderer Metalle zeigen, um einen solchen Schluss zuzulassen, noch das Gasvolumgewicht einer Thalliumverbindung bisher ermittelt ist. Die bekannten Analogien des Thalliums mit Blei einer- und Kalium andererseits lassen aber wohl vermuthen, dass die Ermittlung des Gasvolumgewichtes einer Verbindung desselben, nämlich einer solchen mit Alkoholradicalen, gelingen möchte. Dieses ist der Grund, weshalb ich die Untersuchung solcher Verbindungen des Thalliums zuerst durch Hrn. Chr. Hansen (vergl. diese Berichte 1870, 9) und, da derselbe sie nicht beendete, durch Hrn. Hartwig veranlasste ¹⁾.

¹⁾ Das kostbare Material zu diesen Arbeiten, nahe 500 Gr. sehr reines Thallium, verdanke ich der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Professor Dr. Carstanjen in Leipzig, und ich benutze diese Gelegenheit, demselben dafür öffentlich meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

L. Carius.