

Silbersalz, $C_7 H_7 Br N SO_3 Ag$.

Die aus dieser gebromten Säure dargestellte Diazoverbindung ist ein braunrothes, krystallinisches Pulver, welches, mit Weingeist zerlegt, eine

Bromsulfotoluolsäure liefert:

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K$;

Bariumsalz, $2(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba, 7 H_2 O$;

Bleisalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 3 H_2 O$.

Das Chlorid krystallisirt in bei 53^0 schmelzenden Nadeln, das Amid in bei 134^0 schmelzenden Blättchen.

Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus der Metasulfosäure des Toluidins eine

Orthonitrodiazoverbindung, $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \\ SO_3 \\ N \end{array} \right\} > N$, die in Na-

deln krystallisirt. Aus ihr wurde mit absolutem Alkohol die Nitrosulfotoluolsäure dargestellt und diese mit Schwefelammonium in die Amidosäure übergeführt, welche, mit Kalihydrat destillirt, Orthotoluidin lieferte, wodurch die Orthostellung der Gruppe NO_2 bewiesen ist.

Die Disulfosäure, $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \\ (SO_3 H)_2 \end{array} \right\}$, $H_2 O$ bildet sich beim

Erhitzen der Ortho- und Metasulfosäure des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure, daher in ihr die Gruppen $SO_3 H$ die Stellen 2 und 3 besetzt haben müssen. Sie krystallisirt in Warzen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, und giebt ein Bariumsalz, das $C_7 H_7 N (SO_3)_2 Ba, 3 H_2 O$ zusammengesetzt ist.

Greifswald, den 22. Mai 1874.

216. Karl Heumann: Bequemste Darstellungsweise des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Es sind eine ganze Reihe von Bildungsarten des Kupferchlorürs bekannt, von denen sich aber die meisten ihrer geringen Ergiebigkeit halber nicht zu Darstellungsmethoden dieser Verbindung eignen.

Durch Einleiten von schwefeliger Säure in die gemischten Lösungen von Kochsalz und Kupfersulfat oder durch längeres Digeriren von Kupferchlorid mit Kupferspähen oder von Kupferhammerschlag mit Salzsäure erhält man reines Kupferchlorür, doch sind diese Manipulationen umständlich und zeitraubend. Dagegen liefert eine schon von

Proust¹⁾ angegebene, erst neuerdings von R. Böttger wiederum empfohlene Methode²⁾ durch Fällung einer Lösung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür augenblicklich ein sehr reines Produkt. Leider hat diese Bereitungsweise den Nachtheil, dass man, um nur einigermaßen beträchtliche Quantitäten Kupferchlorür zu erhalten, viel Zeit auf die Gewinnung der Materialien verwenden muss, wobei besonders die Darstellung des Zinnchlorürs mühsam ist.

Bei Versuchen, die ich über die Einwirkung des Zinkstaubs auf Zinnober, Schwefelkupfer u. s. w. anstellte und die nächstens in den *Annal. Chem. & Pharm.* veröffentlicht werden sollen, prüfte ich auch das Verhalten des feinertheilten Zinks auf Kupferoxyd bei Gegenwart verschiedener Lösungsmittel und gelangte dabei zu einer äusserst einfachen und bequemen Darstellungsweise des Kupferchlorürs.

Man mische 14.2 Theile pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Theilen gewöhnlichem Zinkstaub sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe, concentrirte Salzsäure, die sich in einem Becherglase befindet. Beim jedesmaligen Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaction statt, wobei, wenn mit zu grossen Mengen gearbeitet wurde, auch Uebersprudeln der Flüssigkeit eintreten kann. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, dann fügt man neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein u. s. f., bis diese allmählig ganz verbraucht ist. Zuletzt giesst man, wenn sich weisses Pulver abgeschieden haben sollte, nochmals Salzsäure zu, lässt die braungelbe Flüssigkeit sich einige Augenblicke klären und giesst sie, ohne den geringen aus metallischem Kupfer bestehenden Niederschlag aufzuführen, in einen Kolben; der hierauf mit ausgekochtem Wasser bis oben angefüllt und verkorkt wird.

Das Kupferchlorür scheidet sich alsbald als schneeweisses Kry stallpulver aus, das, um es ganz rein zu erhalten, noch mit destillirtem Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet werden muss.

Da die Materialien Kupferoxyd und Zinkstaub stets in grosser Menge in den Laboratorien zu finden sind, so ist diese Bereitungsweise des Kupferchlorürs sicher viel einfacher, bequemer und auch billiger wie die seither bekannten Methoden. Das angegebene Mischungsverhältniss ist aus der Umsetzungsgleichung



entnommen, doch enthält das Gemenge, weil auch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, einen kleinen Ueberschuss an Zink, der nicht

¹⁾ Gmelin's Handbuch.

²⁾ Chem. Centralblatt 1874, S. 99.

überschritten werden darf, weil sonst das Kupferchlorür noch weiter zersetzt und auch metallisches Kupfer abgeschieden wird.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums, Mai 1874.

217. W. Weith: Zur Entschwefelung der Senföle.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im Anschlusse an seine Untersuchung über das aetherische Oel von *Nasturtium officinale*¹⁾ theilt Hr. A. W. Hofmann Versuche mit, die er über die Entschwefelung des Phenylsenföls durch metallisches Kupfer angestellt hat, und deren Resultate wesentlich von meinen Erfahrungen²⁾ abweichen. Ich bin daher genöthigt, auf diese Reaction zurückzukommen.

Zunächst kann ich mich nicht der Ansicht des Hrn. A. W. Hofmann anschliessen, dass Isocyanphenyl und Benzonitril Produkte eines complexen Zersetzungsprocesses des Phenylsenföls seien. Die Bildung des durch seinen penetranten Geruch so gut charakterisirten Isocyanürs erfolgt bei so niederer Temperatur (30—40° unter dem Siedepunkte des Senföls) unter gleichzeitiger Schwefelung des Kupfers, dass bei dieser Bildung ein tiefer greifender Process nicht wohl anzunehmen ist. Dass das zunächst entstehende Cyanür durch blosses Erhitzen in das als Endprodukt der Reaction auftretende Benzonitril übergeht, habe ich durch direkten Versuch bewiesen. Ich konnte aus nach Hofmann's Methode (aus Anilin und Chloroform) dargestellten Isocyanphenyl durch einstündiges Erhitzen auf 250° leicht Benzonitril erhalten.

Die Synthesen der Benzoësäure, Toluylsäure, Naphtoësäure³⁾ aus den betreffenden Monaminen können übrigens als ältere Beweise für den Uebergang der aromatischen Isocyanüre in die Nitrile betrachtet werden, da aus den bei dieser Reaction zunächst entstehenden Formamiden unter Wasserabspaltung nur Isocyanüre entstehen können, die sich dann sofort zu Nitrilen umlagern.

Zum Ueberfluss habe ich noch nachträglich diese Umwandlung auch für die Tolyreihe experimentell constatirt. Orthotoluidin wurde mittelst Chloroform und alkoholischem Kaliumhydrat in Isocyanür verwandelt, das überschüssige Kali durch reine Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol aus der filtrirten Flüssigkeit abdestillirt. Der Rückstand, eine Mischung von intakter Basis und Isocyanorthotolyl, wurde

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 522.

²⁾ Diese Ber. VI, S. 210.

³⁾ A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chemie 3, S. 162 und 4, S. 291.