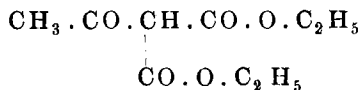
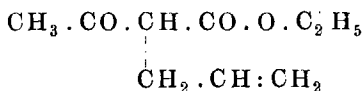


falls von theilweiser Zersetzung begleiteter Fractionirung zwischen 238° und 240° als farbloses Oel von 1.080 specif. Gewicht bei 23° übergeht. Die Verbrennung ergab 53.52 pCt. Kohlenstoff und 7.23 pCt. Wasserstoff. Die Formel



verlangt 53.46 und 6.93 pCt.

Hr. F. Zeidler stellte durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumacetessigester und Jodallyl den Allylacetessigester dar. Derselbe ist ein wasserhelles Oel von 0.982 specif. Gewicht bei 20° und lieferte 63.40 pCt. C und 8.33 pCt. H, während sich aus der Formel



63.52 und 8.23 pCt. berechnen.

Neu begonnen sind die Reactionen zwischen Natriumacetessigester einerseits und Aethylenchlorürhydrat und Epichlorhydrin andererseits, welche ebenfalls den früher geschilderten normalen Verlauf zeigen.

Ueber die zweckmässigste Methode zur Darstellung des Acetessigesters sowie über die bei derselben stattfindenden Vorgänge führe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Conrad systematische Versuche aus und werde demnächst, beim nahen Abschlusse derselben, Bericht erstatten.

## 258. Th. Knösel: Weitere Mittheilung über Jodthalliumverbindungen.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Im Anschluss an meine erste Notiz über diesen Gegenstand folgt heute eine weitere, da inzwischen fortgesetzte Versuche mit Analysen mehr Licht in die Sache gebracht haben, wobei die früheren Voraussetzungen zum Theil nicht bestätigt worden sind.

Zunächst befasste ich mich mit der schwarzen Verbindung, von der ich mir eine kleine Quantität möglichst rein darstellte; das erste Produkt wurde wiederholt mit Jodwasser gekocht und umkrySTALLISIRT, abfiltrirt, mit Spiritus zuletzt ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Hierbei sei gleich bemerkt, dass diese Verbindung in kaltem Alkohol etwas löslich ist und aus demselben durch Wasser ausgefällt werden kann; heisser Alkohol hingegen zersetzt sie. Als analytische Methode wurde das Abrauchen mit Schwefelsäure an-

gewandt, welche sehr gute Resultate gab und auch schnell ausführbar ist.

|                 |                          |                 |        |          |
|-----------------|--------------------------|-----------------|--------|----------|
| Eine Verbindung | $\text{TlJ}_3$           | würde enthalten | 34.872 | pCt. Tl. |
| -               | $\text{TlJ}_2$           | -               | 44.541 | -        |
| -               | $\text{Tl}_2\text{J}_3$  | -               | 51.711 | -        |
| -               | $\text{TlJ}$             | enthält         | 61.631 | -        |
| -               | $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ | -               | 80.952 | -        |

Die Analyse ergab nun folgende Zahlen:

1) 0.4360 Gr. Substanz lieferten:

$$\begin{aligned} 0.2925 \text{ Gr. } \text{Tl}_2\text{SO}_4 &= 0.236784 \text{ Gr. Tl.} \\ &= 54.308 \text{ pCt. Tl.} \end{aligned}$$

2) 0.5020 Gr. Substanz lieferten:

$$\begin{aligned} 0.3345 \text{ Gr. } \text{Tl}_2\text{SO}_4 &= 0.270784 \text{ Gr. Tl.} \\ &= 53.941 \text{ pCt. Tl.} \end{aligned}$$

3) 0.8860 Gr. Substanz lieferten:

$$\begin{aligned} 0.5960 \text{ Gr. } \text{Tl}_2\text{SO}_4 &= 0.482474 \text{ Gr. Tl.} \\ &= 54.455 \text{ pCt. Tl.} \end{aligned}$$

Diese Zahlen entsprechen am besten der Verbindung  $\text{Tl}_2\text{J}_3$ ; sowohl die Differenzen der drei Zahlen unter sich, als auch der ziemlich bedeutende Unterschied mit der berechneten Zahl 51.711 rührt lediglich von der leichten Zersetzbarkeit her, welcher die Substanz unterworfen ist; denn wie schon erwähnt, kann man bei gewöhnlicher Temperatur das entweichende J mit dem Geruch wahrnehmen.

Zur weiteren Controle wurde das bei vorstehenden Analysen erhaltene geschmolzene  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (es war absolut neutral) und dann mit KJ ausgefällt; hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht: Bei allmählichem Zusatz von KJ löste sich das anfangs ausgefällte TlJ wieder, bis die Menge zu gross ward. Das anfangs orangefarbige Produkt ging rasch ins Gelbe über. Um bei der Analyse einen Verlust von gelöstem TlJ auf ein Minimum zu beschränken, wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag noch weiter gekocht, bis das Volumen auf etwa 10 CC. eingeengt war; dabei zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass der Niederschlag nach und nach schön grün wurde, wobei er aus dem käsigen Zustand in einen pulvrig-krystallinischen überging. Als die eingeengte Flüssigkeit erkaltete, setzten sich die schon früher beobachteten mikroskopischen, das Licht sehr stark brechenden Krystalle ab. Wegen Mangel an Zeit mussten diese Niederschläge 2 Tage lang stehen, wonach sie sich wieder rein gelb gefärbt hatten. Sie wurden auf gewogenen Filterchen gesammelt, wobei aus Vorsicht immer wieder die abfiltrirte Mutterlauge zurückgegeben wurde, bis der ganze Niederschlag auf dem Filterchen war, worauf er mit möglichst wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen wurde. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit, ein Beweis dafür, dass TlJ in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  leichter löslich, als in KJ-

haltigem. Hierin ist auch die Fehlerquelle zu suchen, wegen welcher die Bestimmungen als  $TlJ$  immer etwas zu niedrig ausfallen, wie auch die folgenden Zahlen beweisen. Es wurden erhalten:

- 1) 0.3815 Gr.  $TlJ$ , entsprechend 0.23512 Gr.  $Tl$  anstatt 0.23678 Gr.
- 2) 0.4365 - - - - 0.26902 - - - 0.27078 -
- 3) 0.7780 - - - - 0.47949 - - - 0.48247 -

Es war nun sehr interessant, Näheres über die grüne Verbindung zu erfahren. Zu diesem Zwecke wurde trocknes  $TlJ$  längere Zeit mit  $H_2O$  gekocht, wobei sich eine dunkler grüne Substanz bildete, da das getrocknete  $TlJ$  von dichter Beschaffenheit als das frisch gefällte ist. Mit dieser Substanz wurden Analysen und weitere Versuche angestellt, die klar darthaten, dass diese grüne Verbindung nur eine andere Modification der gelben ist. Da nach der frühern Annahme diese nur  $Tl_2J$  sein sollte, wurde die Masse erst mit Schwefelsäure und dann noch mit Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht, wobei sich nicht die geringste Gewichtsveränderung ergab. Das erhaltne  $Tl_2SO_4$  wurde ebenfalls wieder gelöst, mit  $KJ$  ausgefällt, der Niederschlag in die grüne Verbindung übergeführt, deren Umänderung in die gelbe nicht abgewartet, sondern sie wurde als solche gewogen und darauf mit Jodwasser erwärmt, wodurch die gelbe Verbindung erhalten wurde; das Gewicht derselben stimmte mit der ursprünglichen Substanz und der dann erhaltenen grünen Substanz sehr gut überein. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

- 1) 0.2375 Gr. Substanz gaben: 0.1805 Gr.  $Tl_2SO_4 = 0.146118$  Gr.  $Tl$ .  
 $= 61.524$  pCt.  $Tl$ .
- 2) 0.3970 - - - - 0.3020 - - -  $= 0.244475$  Gr.  $Tl$ .  
 $= 61.579$  pCt.  $Tl$ .

Die später erhaltenen Gewichte von dem grünen und gelben betragen:

- 1) 0.2345 Gr.
- 2) 0.3920 Gr.

Die Bildung des grünen und die Rückbildung in das gelbe  $TlJ$  können durch mannigfache Dinge hervorgerufen und unterstützt werden. Bei dem Kochen eines zuletzt erhaltenen gelben Niederschlags wollte die grüne Farbe durchaus nicht eintreten, was bei den andern vier sehr leicht gegangen war, trotzdem die Lösung mit dem Niederschlag schon über eine Stunde gekocht hatte. Es wurden alle Nebenumstände verglichen, und das Einzige, was bei diesem Versuch anders war, war, dass wegen der starken Nachmittagssonne die Jalousien des Laboratoriums heruntergelassen waren. Ich ging deshalb mit meinem Bechergläschen in die Sonne, und im Moment war die grüne Farbe da. Die Rückbildung erfolgt durch verschiedene Mittel; bis jetzt ganz unverändert blieb die grüne Verbindung, wenn sie durch Kochen von reinem  $TlJ$  mit reinem  $H_2O$  erhalten war, während einige Salze die Rückbildung in die gelbe Modification anregen und bewirken; bis

jetzt sind dahin untersucht Jodwasser, KJ. Diese zuerst gemachten Beobachtungen führten zu der Annahme, dass dem grünen TIJ Jod entzogen worden sei, doch dieselbe Rückbildung veranlasst auch das Antichlor, welche Erscheinung zwar früher schon bemerkt, aber anders erklärt worden war. Ist zur Herstellung frisch gefälltes gelbes TIJ benutzt worden, so ist die Neigung zur Rückbildung eine grössere, als wenn schon getrocknetes gelbes TIJ verwandt worden war; im letzteren Falle ausser durch Behandlung mit Jodwasser oder Antichlor noch leicht, wenn man den Niederschlag mit KJ-Lösung angefeuchtet an der Luft stehen lässt.

Auch die trockne Substanz lässt sich wieder in die gelbe zurückführen; erhitzt man sie nämlich, aber sehr vorsichtig in einem Röhrchen, so wird sie gelb; erhitzt man zu stark, wird sie orangeroth; beim Schmelzen und Sublimiren erhält man, wie schon erwähnt, rothe durchsichtige Körperchen die nach längerer Zeit gelb werden und dabei ihre Durchsichtigkeit verlieren; schon beim Betrachten mit der Loupe erkennt man als Ursache des Letzteren ein Krystallinschwerden durch die ganze Masse, womit sie gleichzeitig einen etwas grünlichen Schein annimmt. Das durch Erhitzen ohne Schmelzen roth gewordne Produkt bleibt unverändert so, so dass man in demselben Röhrchen rothes, grünes und gelbes TIJ neben einander, herrührend von derselben Substanz, haben kann.

Diese Jodthalliumverbindung erinnert sehr an das Jodquecksilber, während die schwarze Verbindung mit dem  $Tl_2 Cl_3$  correspondirt, welches schon beobachtet worden ist, wie im Lehrbuch von Strecker und an anderen Orten zu lesen ist.

Kalk, den 23. Juni 1874.

### 259. B. Peitzsch: Ueber die Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. Juni.)

Behandelt man Schwefelharnstoff mit der äquivalenten Menge Aethyloxalsäurechlorid, so findet sofort eine äusserst lebhaftere Reaktion statt unter Entwicklung grosser Mengen Salzsäure und eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das wahrscheinlich Kohlenoxyd ist. Das Reaktionsprodukt ist eine röthlichgelb gefärbte, zähe Masse, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und öftere Behandlung mit Thierkohle gereinigt, schliesslich vollkommen farblose, rhombische Prismen liefert, deren Analyse Zahlen ergeben hat, aus welchen die Formel  $C_4 O_2 S N_2 H_8$  folgt. Ich bin augenblicklich mit