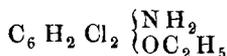


Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in alkoholischer Lösung.

Die hierbei stattfindende Reaction, welche übrigens genau ebenso verläuft, wie die bei Anwendung von Holzgeist beschriebene, ist zuerst von Hrn. ter Meer studirt worden, und hat den Ausgangspunkt für diese Untersuchung gebildet. Herr ter Meer hatte in ähnlicher Weise, wie dies bei der Methylverbindung angegeben, ein äthylirtes Bichloramidophenol dargestellt, aber trotz vielfacher Versuche nicht ganz reinigen können. Die Analysen lassen indess keinen Zweifel übrig, das hier ein entsprechendes Bichloramidophenol



vorliegt. Die Basis krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln, welche bei 46° schmelzen, bei 275° unzersetzt destilliren, dagegen schon bei 100° zu sublimiren anfangen. Mit Wasserdämpfen ist die Basis leicht flüchtig und destillirt in schnell erstarrenden Oeltropfen über.

Mit Salzsäure entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, auch mit andern Säuren bilden sich gut krystallisirende Salze, welche in dessen zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich schöne, gelbe Nadeln eines Doppelsalzes ab.

Dies sind die Angaben, welche ter Meer¹⁾ über dies äthylirte Bichloramidophenol gemacht, ich habe dem hinzuzufügen, dass Salzsäure in gewöhnlichem, alkoholhaltigen Aether ebenso wirkt, während bei Anwendung ganz reinen Aethers das oben beschriebene Bichloramidophenol entsteht.

266. A. Pinner: Ueber einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_3 \text{H}_2$.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wenn man auf Dichlorallylen, $\text{C}_3 \text{H}_2 \text{Cl}_2$, dem durch die Einwirkung starker Basen erhaltenen Zersetzungsprodukt des Crotonchlorals in dünne Scheiben geschnittenes Natrium wirft, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar gar keine Veränderung ein, nur wenn man grössere Mengen Natrium auf einmal anwendet, so beobachtet man eine allmähliche bis zur Entzündung des Natriums sich steigende Wärmeentwicklung. Erwärmt man jedoch das mit wenig Natrium versetzte Dichlorallylen vorsichtig am Rückflusskühler, so findet ununterbrochen eine Gasentwicklung statt, die bis zur völligen Verwandlung des Natriums fort dauert. Das sich entwickelnde Gas

¹⁾ Dessen Inauguraldissertation S. 39.

wird von Brom absorbirt und man erhält nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Sodalösung ein schweres Oel. Aber schon bei der ersten Operation mit gewogenen Quantitäten beobachtete ich, dass die Menge des erhaltenen Oeles in gar keinem Verhältniss stand zur Quantität des verwendeten Dichlorallylens, dass ferner das vermeintliche Chlornatrium, welches in der Retorte als trockene, dunkel gefärbte Masse zurückgeblieben war, in Wasser unter heftigstem Aufbrausen sich löste, und dass das sich entwickelnde Gas beim Anzünden mit hellleuchtender, stark russender Flamme brennt. Auch dieses Gas wurde begierig von Brom absorbirt und lieferte eine bei weitem grössere Quantität öligen Bromids, als das ursprünglich entwichene Gas.

Bald darauf beobachtete ich, dass das Natrium auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Dichlorallylen einwirkt. Wirft man nämlich ein Stückchen Natrium auf Dichlorallylen, so findet eine äusserst geringe, kaum wahrnehmbare Gasentwicklung statt, aber nach etwa einer halben Stunde sinkt das Natrium in dem Dichlorallylen zu Boden und ist dann in eine braun gefärbte, matte Masse verwandelt. Dabei hat es sein Volumen nicht unbeträchtlich vermehrt. Führt man mit dem allmählichen Zusatz des Natriums fort, bis etwas weniger als ein Mol. Na auf ein Mol. $C_3H_2Cl_2$ genommen worden ist, so verschwindet scheinbar das Dichlorallylen und man erhält die oben beschriebene trockene Masse. Es empfiehlt sich, wenn man mit etwas grösseren Mengen Dichlorallylen arbeitet (30–40 Gr.), zwei- bis dreimal das noch unzersetzte Dichlorallylen von der festen Masse zu trennen, weil sonst schon lange, bevor die nöthige Quantität Natrium aufgenommen ist, das Dichlorallylen mit dem frisch hinzukommenden Natrium nicht mehr in Berührung kommt und einwirken kann.

Die braune, trockene Masse habe ich nicht reinigen können. Wie durch Wasser wird sie durch Alkohol und Aether augenblicklich zersetzt, unter heftigster Gasentwicklung entsteht Chlornatrium. Gleichwohl kann sie ihrer Entstehung nach nicht anders aufgefasst werden, als eine directe Verbindung von Natrium mit Dichlorallylen, als $C_3H_2Cl_2Na_2$. Die Rohsubstanz wurde analysirt, gab natürlich keine stimmenden Zahlen, es soll jedoch die Analyse später besprochen werden.

Schüttet man diese Natriumverbindung nach und nach in Wasser und leitet man das sich entbindende Gas durch Brom, so wird es fast vollständig im Brom zurückgehalten, und man erhält nach dem Schütteln mit Sodalösung ein farbloses, schweres Oel, welches bei versuchter Destillation unter starker Bromwasserstoffsäureentwicklung sich zersetzt. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als das Rohprodukt selbst zu analysiren, und habe ich 10.80 pCt. C, 1.36 pCt. H und 88.29 pCt. Br erhalten. Diese Zahlen führen nur zu einer Verbindung $C_3H_2Br_4$, welche 10.06 pCt. C, 0.56 pCt. H und 89.38 pCt. Br

enthält. Folglich ist das sich entwickelnde Gas C_3H_2 , d. h. der wasserstoffärmste Kohlenwasserstoff der Propanreihe, welchem man vielleicht den Namen Propargylen beilegen könnte.

Das Propargylentetrbromid wird durch Natronlauge leicht zersetzt. Unter Bromwasserstoffabspaltung erhält man ein farbloses, bei $190-195^\circ$ siedendes Oel, welches sich als C_3HBr_3 , also Tribromallylen erwies (gefunden $C = 13.57, 13.24$ und $13.29, H = 1.35, 1.19, 1.19$ pCt., $Br = 87.19$ pCt., berechnet $C = 13.00$ pCt., $H = 0.36$ pCt., $Br = 86.64$ pCt.).

Das dreifach gebromte Allylen vereinigt sich, wenn es mit Brom zusammengebracht wird, schnell mit einem Mol. Br zu einer festen, in schönen, dicken, weissen Prismen krystallisirenden, in Alkohol schwer löslichen Masse, welcher die Zusammensetzung C_3HBr_3 zukommt (gefunden $C = 8.56$ pCt., $H = 0.98$ pCt., $Br = 91.4$ pCt., berechnet $C = 8.24$ pCt., $H = 0.23$ pCt., $Br = 91.5$ pCt.)

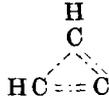
In all diesen Bromiden ist der Wasserstoff bedeutend, der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden worden. Was den Wasserstoff betrifft, so habe ich das im Chlorcalciumrohr enthaltene Wasser sauer reagirend gefunden, es war demnach, trotzdem eine Schicht chromsauren Bleies in der Verbrennungsröhre ziemlich wenig erbitzt wurde, etwas Bromwasserstoff überdestillirt und dadurch die gefundene Menge Wasserstoff erhöht. Ob der Kohlenstoff aus demselben Grunde zu hoch gefunden worden ist, d. h. dadurch, dass in den Kaliapparat ebenfalls etwas HBr überging, wage ich nicht zu behaupten.

Leitet man das Propargylen C_3H_2 durch ammoniakalische Silberlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus feinen, verfilzten Nadeln besteht, sich aber selbst im Dunkeln schwärzt, so dass mir nur ein sehr unreines Präparat zur Verfügung stand, aus dessen Analyse die Zusammensetzung nicht mit Sicherheit erschlossen werden kann. Wahrscheinlich besitzt er die Zusammensetzung $(C_3H_2)_2Ag_2O$, entsprechend dem Allylenniederschlag.

Schliesslich sei noch des Versuches erwähnt, die Molekulargrösse des neuen Kohlenwasserstoffs festzustellen. Obwohl die Wahrscheinlichkeit, dass derselbe nicht C_3H_2 , sondern C_6H_4 zusammengesetzt sei, wegen seines Aggregatzustandes sehr gering war, so habe ich doch aus dem Rohmaterial, d. h. der Natriumverbindung des Dichlorallylens, nachdem ich das Chlor und das Natrium in einer Probe bestimmt hatte, das Volumen des aus einer gewogenen Quantität durch Zersetzung mit Wasser entstandenen Gases gemessen und daraus die Molekulargrösse berechnet. Dabei sei zugleich erwähnt, dass sich mit dem Gase eine gewisse Menge einer dicken, öligen Masse bildet, welche auf dem Wasser schwimmt, dass demnach nicht die Gesamtmenge der organischen Substanz in der Natriumverbindung sich vergas, das Gasvolumen also zu klein und das Molekulargewicht zu

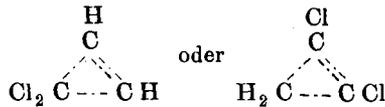
gross gefunden werden musste. Da es sich jedoch hierbei nur um die beiden Grössen 19 ($C_3 H_2$) und 38 ($C_6 H_4$) handelt, so ist die von mir gefundene Zahl 26.8 entscheidend für $C_3 H_2$.

Ein Kohlenwasserstoff $C_3 H_2$ ist nach den jetzt geltenden Anschauungen nur bei ringförmiger Bindung der drei Kohlenstoffatome denkbar:

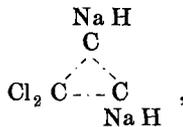


Ein solcher Kohlenwasserstoff vermag noch vier Atome Brom aufzunehmen, und ich habe in der That als erstes Produkt nur $C_3 H_2 Br_4$ erhalten, obwohl das Brom in grossem Ueberschuss und längere Zeit mit dem Gas in Berührung war.

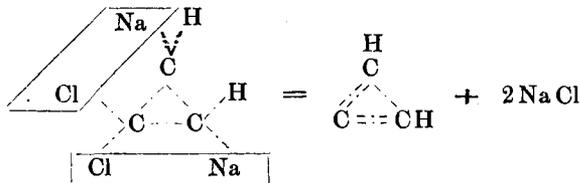
Bereits vor drei Jahren habe ich in diesen Berichten (V, 207) darauf aufmerksam gemacht, dass das Dichlorallylen nur Derivate der Propylenreihe zu geben vermag, dass es nur zwei Atome Brom aufnimmt etc., und habe zugleich die Vermuthung aufgestellt, dass die drei C in ihm in ringförmiger Bindung sich befinden, dass seine Constitution entweder



sei. Die erstere ist die wahrscheinlichere, wie ich in einer ausführlichen Abhandlung über Crotonchloral demnächst an anderer Stelle erörtern werde. Meine damalige Vermuthung wird jetzt durch die Entstehung des Propargylens bestätigt. Die Reaction des Natriums verläuft danach in folgender Weise. Zwei Atome Natrium addiren sich zu dem Dichlorallylen:



Diese Verbindung wird durch Wasser unter Kochsalzabspaltung zersetzt:



Das Dichlorallylen ist demnach durchaus kein Derivat des ge-

wöhnlichen Allylen, muss aber auch von dem Propargylendichlorid, welches ich später darzustellen versuchen werde, verschieden sein.

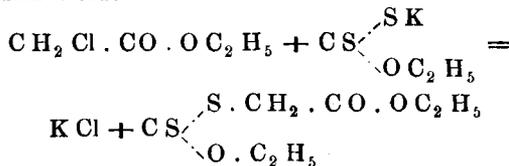
Zum Schluss sei bemerkt, dass die Ausbeute an Propargylen nichts zu wünschen übrig lässt. Mit weiteren Versuchen über diesen nicht uninteressanten Stoff bin ich beschäftigt.

Berlin, Laborat. der Kgl. Thierarzneischule.

267. C. O. Čech und A. Steiner: Xanthogenessigsäurediäthyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLII.)

Es liess sich erwarten, dass die Einwirkung des Monochloressigsäureäthyläthers auf das xanthogene saure Kalium nach folgender Gleichung verlaufen werde:



dass sich also neben Chlorkalium ein Xanthogenessigsäurediäthyläther bilden werde. Bei Anwendung von reinen Substanzen verläuft die Reaction in der That vollkommen glatt in der angedeuteten Weise.

Wir haben das xanthogene saure Kalium für diesen Zweck durch Zusammenbringen von alkoholischer Kalilösung und Schwefelkohlenstoff dargestellt und die gebildete compacte Krystallmasse wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, um sie von dem durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft entstandenen kohlensauren Kalium zu trennen. Die so erhaltenen schön schwefelgelben Krystalle wurden unter Luftabschluss zu späterer Verwendung aufbewahrt.

Der zu unseren Versuchen verwendete Monochloressigsäureäthyläther war durch fractionirte Destillation gereinigt worden. Nach wiederholten Fractioniren siedete derselbe constant bei 146—147°. Gleiche Theile Monochloressigsäureäthyläther und xanthogenes saures Kalium wirken unter stürmischer Reaction auf einander ein.

Giesst man das Gemenge in Wasser, so löst sich das ausgeschiedene Chlorkalium, während der gebildete Xanthogenessigsäurediäthyläther als specifisch schwerere Flüssigkeit sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Der Xanthogenessigsäurediäthyläther ist eine gelbliche, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser.

Um denselben rein zu erhalten wurde derselbe mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und destillirt; bei der Destillation wird