

388. A. Martinoff: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich existiren mehrere Dichlorpropylene $C^3H^4Cl^2$, die mehr oder weniger gut untersucht sind. Friedel und Silva¹⁾ haben neuerdings ein solches vom Siedepunkt 106° aus dem, durch Addition von HCl zu Epichlorhydrin dargestellten, bei 174° siedenden Dichlorhydrin mittelst P^2O^5 erhalten und schreiben demselben folgende Structurformel: $CH^2 \cdot Cl \cdots CH = CH \cdot Cl$ zu. Andreerseits hat Hartenstein²⁾, aber unter etwas anderen Bedingungen, durch Einwirkung von dem, auch durch Addition von HCl zu Epichlorhydrin dargestellten Dichlorhydrin, das nach ihm bei 175° siedet, auf P^2O^5 eine bei 109° siedende Verbindung dargestellt, welche er Allylendichlorid nennt,

und für die er folgende Formel $CH^2 \cdot Cl \cdots \overset{\text{::}}{\underset{\text{::}}{C}} \cdots CH^2 \cdot Cl$ für wahrscheinlich hält; diese Formel scheint mir indess ungenügend bewiesen und der Körper selbst mit dem Dichlorpropylen von Friedel und Silva identisch zu sein.

Von der Annahme ausgehend, dass die von Friedel und Silva angenommene Structur des bei 106° siedenden Dichlorpropylens richtig ist, will ich versuchen aus denselben, durch theilweise Wegnahme von Chlor, zu einer Verbindung von der Formel



zu gelangen. Ich habe zu dem Zweck zunächst das Dichlorpropylen $CH^2 \cdot Cl \cdots CH = CH \cdot Cl$ in grösserer Menge darstellen müssen. Das Verfahren von Friedel und Silva gab immer nur geringe Ausbeute, noch unerfreulicher war diese nach Hartenstein's Methode. Es ist mir endlich, durch Aenderung der Reactionsbedingungen der P^2O^5 auf Dichlorhydrin gelungen, fast die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dichlorpropylen zu gewinnen. Diese Reactionsbedingungen werde ich später mittheilen.

Das Dichlorpropylen habe ich zunächst in den Monochlorallylessigäther $CH^2 \cdot OC^2H^3O \cdot - CH = CH \cdot Cl$ verwandelt. Hierzu Dichlorpropylen mit der Molekularmenge wasserfreien essigsauren Kalis in absolutem Alkohol einen ganzen Tag lang mit aufsteigendem Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtriren vom ausgeschiedenen KCl, wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückgebliebene Flüssigkeit gewaschen und getrocknet der Rectification unterworfen. Sie lieferte eine bewegliche, wasserhelle, dem gewöhnlichen Essigäther ähnlich

¹⁾ Compt. rend. 75, 81.

²⁾ J. pr. Ch. 7, 810.

riechende, in Wasser ziemlich unlösliche, zwischen 156° und 159° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel $C^5 H^7 Cl O^2$ führte. Natrium wirkt auf diesen Essigäther ein, und ich hoffe so zu der gesuchten Verbindungsgruppe zu gelangen.

Leipzig, October 1875.

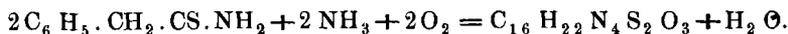
Dr. O. Bach's analytisches Laboratorium.

389. August Bernthsen: Ueber eine dem Acediamin entsprechende Base aus Alphatoluylsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. October.)

In einer früheren Notiz ¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid ausser dem theoretisch erwarteten und auch von Colombe und Spica beobachteten Sulfamid (Thioalphanatoluylamid) noch eine andere schwefelhaltige Verbindung entstanden sei. Während ersteres bei 97° schmilzt nach der Formel $C_8 H_9 N S$ zusammengesetzt ist, sich beim Erhitzen auf 120° in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff zersetzt und aus den Lösungen von Metallsalzen ($Pb [C_2 H_3 O_2]_2$, $Hg Cl_2$) die Schwefelmetalle ausfällt, schmolz die andere Verbindung, schon vorher gebräunt, unter Zersetzung bei $197-198^{\circ}$ und gab mit Bleiacetat und mit Quecksilberchlorid weisse, krystallinische Niederschläge. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich ein mit dem Thioalphanatoluylamid isomerer Körper gebildet habe. Diese Vermuthung bewies sich jedoch als irrig; die Substanz besitzt zahlreichen Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{16} H_{22} N_4 S_2 O_3$ und entsteht, wie besondere Versuche festgestellt haben, nicht durch Einwirkung von NH_3 allein auf das Thioalphanatoluylamid, sondern unter gleichzeitigem Eintritt von O aus der Luft, nach folgender Gleichung:



Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen, spröden Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen; in Aether ist sie kaum, in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich.

Der weisse Niederschlag, welchen Bleiacetat in der wässrigen Lösung hervorbringt, ist nicht etwa ein Bleisalz der unzersetzten Substanz, sondern ist kohlenstofffrei und erweist sich durch seinen Bleigehalt und seine physikalischen Eigenschaften (er verglimmt beim

¹⁾ Diese Berichte VIII, 691.