

α -Sulfiorthobromamidobenzolkalium $C^6H^3BrNH^2SO^3Ka$
 + H^2O . Verlängerte, sechsseitige Tafeln von mittlerer
 Löslichkeit. Es verliert über Schwefelsäure Wasser.

Das Bariumsalz dieser Säure krystallisirt so undeutlich, dass wir
 auf seine Untersuchung verzichteten.

Durch Erwärmen von Orthobromanilin (Schmelzp. 31—31.5°)
 mit überschüssiger Pyroschwefelsäure im Wasserbade bis (nach $\frac{1}{2}$ —1
 Stunde) die Bildung von Schwefligsäureanhydrid bemerkbar wurde,
 erhielten wir — neben geringen Quantitäten eines chinonähnlichen
 Körpers (Schmelzp. 136—137°) eine sehr befriedigende Ausbeute an

β -Sulfiorthobromamidobenzol $C^6H^3BrNH^2SO^3H$.
 Derbe Nadeln oder braune, wahrscheinlich trikline Tafeln. Das Barium-
 salz dieser Säure ist sehr leicht löslich und krystallisirt in undeutlichen,
 glanzlosen Blättchen, welche schon bei Zimmertemperatur verwittern.
 Ebenso wenig individualisirt ist das Calciumsalz.

β -Sulfiorthobromamidobenzolkalium $C^6H^3BrNH^2SO^3Ka$
 + H^2O . Blassgelbe, meist regulär sechsseitige Tafeln von
 mittlerer Löslichkeit. Verliert über Schwefelsäure Wasser.
Mithin identisch mit α -Sulfiorthobromamidobenzolkalium.

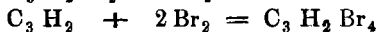
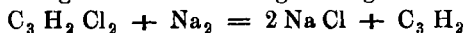
Somit scheinen auch die auf den beiden verschiedenen Wegen
 enthaltenen Sulfiorthobromamidobenzole völlig übereinzustimmen. —
 Eine weitere Vergleichung zur Bestätigung dieser Thatsache, sowie
 die Entscheidung darüber, ob bei der Sulfurirung der Bromnitro- und
 Bromamidobenzole nur die beschriebenen Sulfisäuren entstehen,
 oder ob in den Laugen derselben sich noch isomere Säuren befinden,
 wird im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Universitätslaboratorium Göttingen, November 1875.

452. A. Pinner: Mittheilung über das Crotonchloral.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

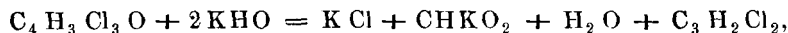
Vor mehreren Wochen habe ich in diesen Berichten (S. 1282) in
 einer kurzen Notiz angezeigt, dass ich aus dem Zersetzungsprodukt
 des Crotonchlorals, dem sogen. Dichlorallylen, mittelst Natrium den
 Kohlenwasserstoff in grösserer Menge dargestellt, durch Einleiten in
 Brom das Tetrabromid desselben erhalten und endlich durch Kali-
 lauge aus dem Tetrabromid durch Abspaltung von HBr das Tri-
 bromid rein dargestellt und analysirt habe. Nach den durch beson-
 dere Versuche festgestellten Reaktionsgleichungen:



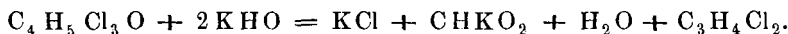
sollte der Körper $C_3 H Br_3$ vorliegen. Allein ich habe trotz aller Sorgfalt, die namentlich auf die Bestimmung des Wasserstoffs verwendet worden war, stets Zahlen erhalten, welche genau der Formel $C_3 H_3 Br_3$ entsprachen. Bei weiterer Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs, die freilich noch nicht zum Abschluss gediehen ist, und über die ich später noch zu berichten gedenke, stellte sich immer mehr heraus, dass der Kohlenwasserstoff selbst die Zusammensetzung $C_3 H_4$ und nicht $C_3 H_2$ besitze und dass er sehr wahrscheinlich mit dem gewöhnlichen Allylen identisch sei. Ich habe schliesslich, um das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff in ihm zu erforschen, den Kohlenwasserstoff direct durch den Verbrennungsapparat geleitet und das Verhältniss von C zu H wie 3 : 4 gefunden.

Da demnach dem Kohlenwasserstoff die Formel $C_3 H_4$ zukam, musste auch, weil obige Zersetzungsgleichungen durch den Versuch constatirt worden waren, dem sogen. Dichlorallylen die Formel $C_3 H_4 Cl_2$, und nicht wie bisher $C_3 H_2 Cl_2$, zugeschrieben werden. Und in der That habe ich bereits in der erwähnten Notiz einige Analysen publicirt, welche auf die Zusammensetzung $C_3 H_4 Cl_2$ passen, während der Wasserstoff als um 1.7 pCt. zu hoch gefunden worden wäre, wenn es $C_3 H_2 Cl_2$ zusammengesetzt wäre.

Da jedoch das Dichlorallylen in derselben Reaction aus dem Crotonchloral entsteht, wie das Chloroform aus dem gewöhnlichen Chloral, nur dass ausser der CO-Abspaltung noch HCl eliminiert wird:



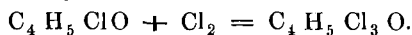
so musste, sobald diesem Zersetzungsprodukt die Zusammensetzung $C_3 H_4 Cl_2$ zukommen würde, auch das sogen. Crotonchloral eine um 2 H reichere Verbindung sein, als bisher angenommen worden ist, d. h. das sogen. Crotonchloral würde ein Butylchloral sein:



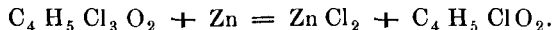
Als Hr. Krämer und ich im Jahre 1870 das Crotonchloral zuerst darstellten, fanden wir bei allen Analysen desselben und bei denen seiner nächsten Derivate den Wasserstoff so hoch, dass wir in unserer ersten Mittheilung die Frage offen liessen, ob wir Crotonchloral oder Butylchloral in Händen hätten (vergl. Berichte III. 386). Aus theoretischen Gründen, weil wir nämlich die Entstehung von Butylchloral durch Chlorirung des Aldehyds uns nicht zu erklären vermochten, entschieden wir uns für das erstere, und als später durch die Einwirkung von Zink auf das Oxydationsprodukt des neuen Chlorals, auf die sogen. Trichlorcrotonsäure, die Monochlorcrotonsäure erhalten worden war, welche bekanntlich von Hrn. Sarnow eingehend studirt worden ist und sowohl selbst als in allen ihren Derivaten gut stimmende Zahlen lieferte, ja sogar bei der Reduction mit-

telst Natriumamalgam Crotonsäure gab, da galt es uns als festgestellt, dass das neue Chloral Crotonchloral sei und trotz aller Analysen ist dasselbe als solches von der gesammten chemischen Welt anerkannt worden.

Durch meine späteren Untersuchungen und zwar vornehmlich durch den oben erwähnten Kohlenwasserstoff mussten die alten Zweifel wieder aufleben und ich war genöthigt, für die Entstehung von Butylchloral durch die Einwirkung von Chlor auf den Aldehyd der Aethylreihe nach einer Erklärung zu suchen. Nachdem jedoch unter den Nebenprodukten des sogen. Crotonchlorals der Monochlorcrotonaldehyd aufgefunden war (s. Ber. S. 1322), nachdem ferner nachgewiesen war, dass derselbe mit Leichtigkeit Brom addirt, lag der Gedanke nahe, das vermeintliche Crotonchloral sei nichts anderes als das Additionsprodukt von Chlor zum Monochlorcrotonaldehyd, und daher ein Trichlorbutylaldehyd:



Nach dieser neuen Auffassung würde die Darstellung von Monochlorcrotonsäure aus der Trichlorbuttersäure (früher Trichlorcrotonsäure) keine Schwierigkeiten mehr bieten. Die Einwirkung des Zinks würde dann keine eigentlich reducirende, d. h. Wasserstoff resubstituirende, sondern lediglich eine Chlor entziehende sein:



Um diese neue Auffassung durch den Versuch zu stützen, habe ich sowohl das Chloral als auch die Säure in der Weise darzustellen gesucht, dass eine Addition von Chlor zu constatiren war, andererseits habe ich sowohl dem Chloral als der aus ihm resultirenden Säure zwei Atome Chlor zu entziehen gesucht in einer Reaction, bei welcher jeder Gedanke an Reduction ausgeschlossen war.

Vorausschicken möchte ich noch, dass ich nochmals zuerst reines Chloral analysirt habe und folgende Zahlen gefunden habe:

	Theorie für $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{Cl}_3 \text{O}$.	Versuch.	Theorie für $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{O}$.
C	27.35 pCt.	26.87 pCt.	27.66 pCt.
H	2.85 -	3.00 -	1.71 -

Die ersten Analysen (1870) hatten ergeben:

C	27.28 pCt.	27.56 pCt.	26.98 pCt.
H	2.82 -	3.07 -	2.49 -

ebenso hatte das Chloralhydrat ergeben:

	Theorie für $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{Cl}_3 \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$.	Versuch.	Theorie für $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$.
C	24.81 pCt.	24.84 pCt.	C 25.06 pCt.
H	3.62 -	3.70	H 2.61 -

und die durch Oxydation daraus entstandene Säure:

	Theorie für	Versuch.		Theorie für
	$C_4 H_5 Cl_3 O_2$.			$C_4 H_3 Cl_3 O_2$.
C	25.07 pCt.	25.32 pCt.	C	25.33 pCt.
H	2.61 -	2.51 -	H	1.58 -

Meine Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung des aus Aldehyd erhaltenen Chlorals waren folgende:

1) In ca. 10 Grm. nicht ganz reinen Monochlorcrotonaldehyd, die mir noch zur Verfügung standen, wurde unter Abkühlung Chlor bineingeleitet. Der Monochlorcrotonaldehyd rauchte ganz schwach und dieselbe schwache Salzsäureentwicklung dauerte auch während des Chloreinleitens fort. Im Uebrigen wurde das Chlor mit Begierde aufgenommen und nach ca. 20—30 Minuten entwich das Chlor unabsohirt. Das Reactionsprodukt, ca. 16 Grm., wurde nun der Destillation unterworfen. Es begann bei 159° zu sieden, der grössere Theil ging zwischen 163 — 164° über. Das sogen. Crotonchloral (jetzt Butylchloral) siedet bei 163 — 164° . Die ersten Tropfen des Destillats erstarrten durch Wasseranziehung im Kühlrohr und das gesammte Destillat besass alle Eigenschaften des sogen. Crotonchlorals. Mit Wasser zusammengebracht erstarrt es nach kürzester Zeit zu den charakteristischen Blättchen des Hydrats und in der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

	Theorie für	Versuch.		Theorie für
	$C_4 H_5 Cl_3 O$.			$C_4 H_3 Cl_3 O$:
C	27.35 pCt.	27.48 pCt.		27.66 pCt.
H	2.85 -	3.50 -		1.71 -

2) In 12 Grm. Monochlorcrotonsäure, welche Hr. Sarnow mir freundlichst zur Verfügung stellte, wurde Chlor eingeleitet. Durch Einstellen des Gefässes in ein auf etwas über 100° erhitztes Oelbad wurde die Säure während der Operation geschmolzen erhalten. Das Chlor durchstrich nur eine dünne Schicht der Säure und wurde nicht vollständig absorhirt, weshalb das Einleiten des Gases 2 Stunden hindurch in langsamem Strome fortgesetzt wurde. Da die Monochlorcrotonsäure sehr leicht sublimirt, so bekleideten sich alsbald die aus dem Oelbade hervorragenden Theile des Gefässes mit einem Netzwerk von Krystallen, welche der Chlorirung entgingen. Das Reactionsprodukt, welches ca. 5 Grm. Chlor aufgenommen hatte, wurde der Destillation unterworfen und siedete zwischen 225 — 235° (Monochlorcrotonsäure siedet zwischen 212 — 215° , die sogen. Trichlorcrotonsäure zwischen 225 — 230°). Das Destillat, welches schwach rauchte, erstarrte nach einiger Zeit und lieferte folgende Zahlen:

Theorie für $C_4 H_5 Cl_2 O_2$.		Versuch.		Theorie für $C_4 H_5 Cl O_2$.	
C	25.07 pCt.	28.18 pCt.	28.57 pCt.	C	39.83 pCt.
H	2.61 -	2.78 -	2.94 -	H	4.15 -

Das Produkt war demnach noch stark mit Monochlorcrotonsäure verunreinigt und bei der geringen Menge und den nahe liegenden Siedepunkten war eine Reindarstellung der dreifach gechlorten Buttersäure kaum zu erwarten. Im Uebrigen jedoch zeigte die Substanz in jeder Weise die Eigenschaften der aus dem sogen. Crotonchloral durch Oxydation erhaltenen Säure.

3) Reines sogen. Crotonchloral wurde zum Zwecke der Entchlorung mit pulverförmigem Silber behandelt. Diese Reaction ergab kein Resultat, weil bis 140° das Silber gar nicht einwirkte und über 140° die Gesamtmenge des Chlorals in schwarzes Harz verwandelt wurde. Da jedoch schon früher die Reduction des Chlorals keine befriedigenden Resultate ergeben hatte, wurden die Versuche, bei denen das Chloral als Ausgangspunkt diente, verlassen.

4) Die sogen. Trichlorcrotonsäure (20 Grm.) wurde mit der nöthigen Menge pulverförmigen Silbers einige Stunden im offenen Gefäss auf ca. 160° erhitzt und die Masse mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung neben schwarzem Oel ein in den charakteristischen Blättchen der Monochlorcrotonsäure krystallisirender Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Monochlorcrotonsäure (96°) zeigte und folgende Zahlen in der Analyse ergab:

	Theorie für $C_4 H_5 Cl O_2$	Versuch.
C	39.83 pCt.	40.32 pCt.
H	4.15 -	4.52 -
Cl	29.46 -	29.84 -

Nach den Ergebnissen dieser Versuche glaube ich mich zu dem Schluss berechtigt, dass in der That das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd nicht Crotonchloral, sondern Butylchloral ist und dass die Reaction in der Weise verläuft, dass zuerst Monochlorcrotonaldehyd entsteht und dieser zwei Atome Chlor hinzuaddirt.

In welcher Weise der Monochlorcrotonaldehyd aus dem Acetaldehyd sich bildet, darüber sollen Versuche, die augenblicklich im Gange sind, entscheiden. Es ist nämlich möglich, dass zuerst die von Wurtz beobachtete Verbindung von Aldehyd und Chloracetyl entsteht und diese dann $H_2 O$ abspaltet. Jedoch habe ich für diese Auffassung noch keine Beweise beizubringen. Die Resultate meiner Versuche nach dieser Richtung hin sollen demnächst mitgetheilt werden. Ebenso bin ich noch mit dem weiteren Studium des nun Butylchloral

zu neunenden Körpers, wie mit den Versuchen zur synthetischen Darstellung anderer Chlorale beschäftigt.

Ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass Hr. Judson in diesen Berichten (III, 782) eine Anzahl von Salzen und Aethern der Trichlorbuttersäure (Trichlorcrotonsäure) beschrieben hat, bei deren Analyse er den Wasserstoff für die neue Formel viel zu niedrig, für die alte um 2 H ärmere um ca. 0.4—0.5 pCt. zu hoch gefunden hat. Beim sogen. Dichlorallylen, d. h. bei dem Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$, habe ich bereits in meiner vorigen Notiz nachgewiesen, dass die gefundene Menge Wasserstoff von Hrn. Judson zu niedrig angegeben worden ist. Ich hoffe später alle Stoffe, deren veröffentlichte Analysen noch Schwierigkeiten für die nunmehrige Formel des neuen Chlorals darbieten, von Neuem darzustellen und ihre Zusammensetzung durch die Analyse constatiren zu können.

Berlin, Laboratorium der Königl. Thierarzneischule.

453. V. Merz: Nochmals über das Titan.

(Eingegangen am 1. December.)

Zu meiner letzten Mittheilung über den obigen Gegenstand ergibt sich eine nothwendige Genauerstellung.

Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Wartha ersehe ich, dass er Titanpräparate seiner Zeit von Hrn. Prof. Städeler und zwar als angeblich ganz rein und von mir stammend erhalten hat.

Ich habe natürlich keinen Grund, an der vollkommenen Richtigkeit dieser Angabe zu zweifeln. Selbstverständlich konnte es mir auch früher nicht in den Sinn kommen, Hrn. Prof. Wartha mit Bezug auf die Anschaffung der Titanpräparate Vorwürfe zu machen, und war eben nur gemeint, dass ich für die Reinheit von Präparaten, die ich nicht direct mitgetheilt habe, auch nicht garantiren kann.

Zürich, November 1875.