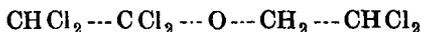


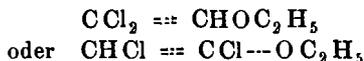
sächlich bei Anwendung einer 10 procentigen Lösung, kommt aber dieselbe in concentrirtem Zustande zur Anwendung, so entsteht das Trichloracetal von Würtz und Vogt.

Zum Schlusse glaube ich die Fachgenossen, die sich mit den Chloräthern beschäftigen, darauf aufmerksam machen zu sollen, dass ich im Jahre 1869 (*Giornale di scienze Naturali ed Economiche di Palermo* t. V, p. 123 und *Zeitschrift f. Chemie* 1869 S. 393) einen Hexachloräther wahrscheinlich von der Formel



und einen Tetrachlortetrabromäther  $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{Br}_4 \text{Cl}_4 \text{O}$  dargestellt habe.

Auch erhielt ich in Gemeinschaft mit Oglialoro durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trichloräthylen eine Verbindung von der Formel



analog dem oben besprochenen Abkömmling des Tetrachloräthers

Obschon ich an der weiteren Fortsetzung dieser Versuche durch andere Arbeiten verhindert worden bin, so glaube ich doch die einmal erzielten Resultate nicht in Vergessenheit gerathen lassen zu sollen.

Palermo, 31. März 1878.

### 187. O. Wallach und O. Bischof: Ueber Monochloracetylen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgetheilt worden ist, entsteht bei der Reduction des Chloralids je nach den eingehaltenen Bedingungen vorwiegend bei 84° schmelzende  $\beta$ -Monochloracrylsäure oder  $\beta$ -Bichloracrylsäure und sehr oft wiederholte Operationen haben vollkommen alle darüber schon gemachte Angaben bestätigt.

Namentlich die  $\beta$ -Bichloracrylsäure  $\text{CCl}_2 \text{---} \text{CHCO}_2\text{H}$  forderte nach verschiedenen Richtungen zur weiteren Untersuchung auf.

Zunächst wurde das Verhalten der Säure gegen Wasser und wässrige Alkalien studirt, in der Erwartung, es würde möglich sein, die Chloratome durch diese Agentien leicht zu eliminiren.

Gegen Wasser zeigte sich die Säure merkwürdig beständig. Selbst beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150—200° blieb die Hauptmenge unangegriffen.

Ganz anders wirkten Alkalien. Als das Baryt- oder Kalksalz der Säure mit einer wässrigen Lösung von Aetzbaryt an aufsteigen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1580; X, 567.

dem Kühler gekocht wurde, trat nach Verlauf einiger Zeit eine merkwürdige Erscheinung ein. Innerhalb des Kühlapparats fand nämlich unter Feuererscheinung eine ziemlich heftige Explosion statt, bei welcher sich im Kühlrohr eine ziemlich starke Kohleschicht ansetzte.

Augenscheinlich war dieser Vorgang auf das Auftreten eines leicht entzündlichen Gases zurückzuführen, und um dieses Gas zu untersuchen, musste zunächst darauf Bedacht genommen werden, dasselbe vor dem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu bewahren. Bei einer erneuten Operation wurde daher der mit bichloracrylsaurem Barium und Aetzbaryt beschickte Entwicklungsapparat ganz mit Wasserstoffgas gefüllt und dann das Ende des Kühlrohrs mit einem Gasrecipienten in Verbindung gebracht.

Dieser Versuch, das Gas aufzufangen, misslang aber, denn als nach kurzem Kochen eine Gasentwicklung sich bemerkbar machte und der im Apparat vorhandene Wasserstoff grossen Theils verdrängt war, wurde auch alsbald der ganze Apparat unter heftiger, freiwilliger Detonation zertrümmert. Es musste daraus geschlossen werden, dass das sich entwickelnde Gas nicht nur an der Luft, sondern auch für sich selbst entzündlich sei und auf eine Reindarstellung desselben verzichtet werden.

Um trotzdem die Natur des Gases feststellen zu können, wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt.

Die Explosionen in den mit Wasserstoff gefüllten Apparaten traten nicht sofort ein, wenn das fragliche Gas sich zu entwickeln begann, sondern erst nach einiger Zeit, wenn bereits ein Theil des Wasserstoff verdrängt war, mithin das Gas in einigermaßen reinem Zustand sich befand. Es musste mithin möglich sein mit demselben zu operiren, wenn dauernd für eine zweckmässige Verdünnung gesorgt wurde.

Demgemäss wurde der, wie oben, beschickte Apparat mit Wasserstoff gefüllt und auch während des Kochens der Flüssigkeit ein langsamer Wasserstoffstrom durch denselben hindurchgeleitet. Der mit dem organischen Gase beladene Wasserstoff musste dann ein Gefäss mit Brom passiren. Letzteres absorbirte das organische Gas mit Begierde, verlor allmählig seine Farbe und verwandelte sich in eine feste, weisse, krystallinische Masse, welche, aus Chloroform umkrystallisirt, bei 33—34° schmolz, und für welche genau stimmende Analysen die Zusammensetzung  $C_2HClBr_4$  erschlossen.

Aus der Bildung dieses Tetrabrommonochloräthans geht hervor, dass das ursprüngliche Gas Monochloracetylen  $C_2HCl$  war, dessen freiwilliges Zerfallen in Salzsäure und Kohlenstoff nach

der Gleichung  $\begin{array}{c} CH \\ | \\ CCl \end{array} = C_2 + HCl$  nichts Auffallendes hat.

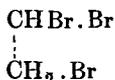
Dass dem chlorhaltigen explosiblen Gas der Charakter einer Acetylen-Verbindung zukommt, wird ferner dadurch bestätigt, dass eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung dasselbe unter Bildung eines sehr explosiblen gelben, ammoniakalische Chlorsilberlösung unter Bildung eines gleichfalls stark explosiblen weissen Niederschlages absorbiert.

Was die Bildung von Monochloracetylen aus  $\beta$ -Bichloracrylsäure anlangt, so erklärt sich dieselbe leicht nach folgender Gleichung:



Monochloracetylen war bislang nicht bekannt, wohl aber ist Monobromacetylen als eine gasförmige Verbindung von ähnlichen Eigenschaften beschrieben worden.

Rebou<sup>1)</sup> erhielt Monobromacetylen durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bibromid des Monobromäthylens



Schmelz und Beilstein<sup>2)</sup> erhielten es durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Mucobromsäure.

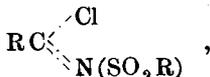
Dass derselbe Körper auch durch Kochen von  $\beta$ -Bibromacrylsäure mit Alkalien entstehen wird, lässt sich mit Sicherheit voraussehen.

### 188. O. Wallach u. Arth. Gossmann: Zur Kenntniss der Säureimidchloride und Amidine.

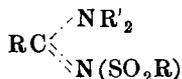
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

Die Säureimidchloride von der allgemeinen Formel



welche zuerst von Gerhardt<sup>3)</sup> und dann von A. Wolkow<sup>4)</sup> dargestellt wurden, sind in ihrem allgemeinen Verhalten noch wenig untersucht und namentlich ist den von ihnen ableitbaren Amidinen



noch keine Aufmerksamkeit geschenkt worden. Die nachfolgende Mittheilung soll dazu beitragen, diese Lücke auszufüllen.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Ph. 125, 81.

<sup>2)</sup> Ebend. Suppl. III, 280.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Ph. 108, 214.

<sup>4)</sup> Diese Berichte V, 140.