

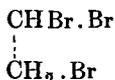
Dass dem chlorhaltigen explosiblen Gas der Charakter einer Acetylen-Verbindung zukommt, wird ferner dadurch bestätigt, dass eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung dasselbe unter Bildung eines sehr explosiblen gelben, ammoniakalische Chlorsilberlösung unter Bildung eines gleichfalls stark explosiblen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

Was die Bildung von Monochloracetylen aus β -Dichloracrylsäure 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.

Rebou¹⁾ erhielt Monobromacetylen durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bibromid des Monobromäthylens



Schmelz und Beilstein²⁾ erhielten es durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Mucobromsäure.

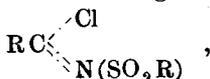
Dass derselbe Körper auch durch Kochen von β -Bibromacrylsäure mit Alkalien entstehen wird, lässt sich mit Sicherheit voraussehen.

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

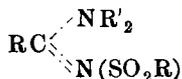
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Die Säureimidchloride von der allgemeinen Formel



welche zuerst von Gerhardt³⁾ und dann von A. Wolkow⁴⁾ 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.

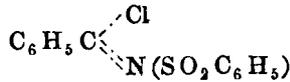
¹⁾ Annal. d. Chem. u. Ph. 125, 81.

²⁾ Ebend. Suppl. III, 280.

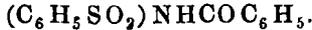
³⁾ Ann. d. Chem. u. Ph. 108, 214.

⁴⁾ Diese Berichte V, 140.

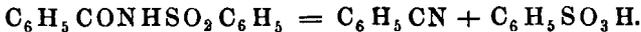
Als Ausgangspunkt für die Gewinnung des Chlorids



dient bekanntlich das benzoylirte Benzolsulfamid



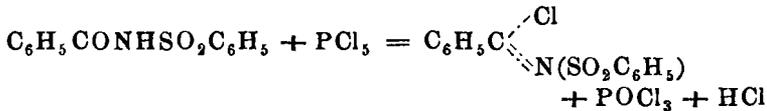
Bei der Darstellung dieser Verbindung, deren Bildung durch Erwärmen eines Gemenges von Benzolsulfamid und Benzoylchlorid unter Salzsäure-Austritt gelingt, wurde die Beobachtung gemacht, dass die Temperatur 150° nicht übersteigen darf, weil oberhalb dieser Temperaturgrenze die neue Verbindung im Wesentlichen nach folgender Gleichung zu zerfallen scheint:



Das entstehende Benzonitril polymerisirt sich aber alsbald und so kommt es, dass man bei zu starkem Erhitzen statt des bei 147° schmelzenden Amids das zwischen 229—230° schmelzende Kyaphenin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3$ vorfindet.

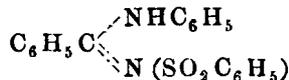
Das Benzoylsulfophenylamid wurde durch Krystallisation gereinigt und bei möglichst niedriger Temperatur mit 1 Mol. Phosphor-pentachlorid umgesetzt, nach beendeter Einwirkung das Reaktionsprodukt durch Waschen mit trockenem Petroläther vom POCl_3 befreit und die rückständige Masse aus Aether umkrystallisirt.

Es schießt das nach der Gleichung



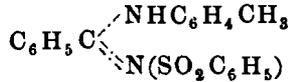
gebildete Chlorid in prachtvoll ausgebildeten, durchsichtigen Tafeln des triklinen Systems an, welche bei 79—80° schmelzen. Wasser bildet mit dem Imidchlorid das entsprechende Amid zurück, mit Schwefelwasserstoff konnte eine Umsetzung bisher nicht erzielt werden. Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das Chlorid und zwar treten als wesentliche Spaltungsprodukte Benzonitril, Benzolsulfochlorid, Salzsäure und schweflige Säure auf.

Durch Einwirkung von Anilin auf eine ätherische Lösung des Chlorids oder auf das trockne Chlorid direkt wurde neben salzsaurem Anilin das Amidin

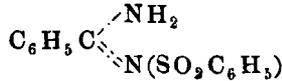


als ein gut krystallisirender, bei 138—139° schmelzender Körper erhalten.

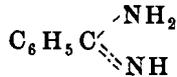
Aehnlich entstand mit Paratoluidin das bei 145—146° schmelzende Toluidid



und mit Ammoniumcarbonat das schon von Gerhardt gewonnene, bei 135° schmelzende, vor dieser Temperatur erweichende Amid

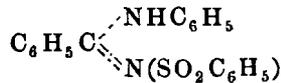


Alle drei Produkte können als Derivate des Benzenylamidins



angesprochen werden.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieser Amidine bei der trocknen Destillation, welches eingehender studirt werden soll. So tritt beim Erhitzen des Amidins



neben schwefelhaltigen organischen Produkten Benzonitril, schweflige Säure und Diphenylamin auf. Letztere Base wurde an ihrem Schmelzpunkt (54°) und ihren Eigenschaften erkannt. Der Zerfall des Moleküls greift also zum Theil nach folgender Gleichung Platz:



und es liegt auf der Hand, dass man es hier mit einer Bildungsweise von secundären Aminen zu thun hat, welche für die Gewinnung einzelner dieser Verbindungen von Werth werden kann und welche den Versuch nahe legt, auf dem entsprechenden Wege auch zu den bis jetzt so schwer zugänglichen aromatischen tertiären Aminen zu gelangen.

189. Otto N. Witt: Ueber aromatische Nitrosamine.

III. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch Einwirkung rohen Aethylnitrites, wie man dasselbe durch Einleiten salpetriger Dämpfe in Alkohol erhält, auf Diphenylamin erhält man, wie bereits früher von mir mitgetheilt ¹⁾ schön krystallisirende Körper, aus deren Analysen sich jedoch keine einfachen Con-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 857; meine Inaug.-Diss. Zürich 1875, S. 43.