

Baryt = $\overline{\text{Ba}_4\text{S}_2\text{O}_4}$ sich finden, und das Barium also nicht als Ba_4 darin enthalten sein werde, ist von vornherein zu erwarten.

Auch diese Bariumsalze sind einfach das schwefelsaure Barium = $\overline{\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_4}$, entsprechend dem Kaliumsulfat = $\overline{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4}$, in welchem die Hälfte des Bariums respective durch Aethyl = C_2H_5 , Isobutyl = C_4H_9 u. s. w. ersetzt ist.

Karlsruhe, 23. November 1878.

562. Alonzo L. Thomsen: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Epichlorhydrin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXII.]

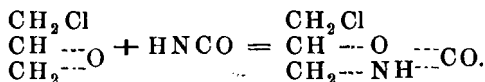
(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Chloratom im Epichlorhydrin ist gegen cyansaure Salze ausserordentlich stabil und kann weder durch das Silber- noch durch das Kaliumsalz herausgenommen werden. Silbercyanat ist auf Epichlorhydrin ohne alle Einwirkung; das Kaliumcyanat wirkt allerdings ein, aber das Chloratom wird in dieser Reaction nicht angegriffen. Der gebildete Körper ist gleichwohl von einigem theoretischen Interesse, und ich erlaube mir daher, der chemischen Gesellschaft einige Versuche vorzulegen, welche ich über die Wechselwirkung zwischen Epichlorhydrin und Kaliumcyanat angestellt habe.

Die Darstellung des in dieser Reaction entstehenden Körpers geschieht am besten in folgender Weise: 50 g Epichlorhydrin werden in eine Lösung von 50 g Kaliumcyanat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser eingetragen, und die Mischung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis das Epichlorhydrin verschwunden, und sein chloroformähnlicher Geruch durch den des Ammoniaks ersetzt ist; nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden pflegt diese Veränderung eingetreten zu sein. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Substanz, vermisch mit einer kleinen Menge unorganischer Materie, aus. Ein bis zwei Krystallisationen aus absolutem Alkohol und endlich aus heissem Wasser, worin der Körper ziemlich löslich ist, genügen, um ihn von allen Verunreinigungen zu befreien. Man erhält die Substanz in grossen, wohlausgebildeten, farblosen Prismen, welche bei 106° schmelzen, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche zu der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{NClO}_2$ führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	48	35.42	35.22	—	—	—
H ₆	6	4.43	4.69	—	—	—
N	14	10.33	—	10.54	—	—
Cl	35.5	26.20	—	—	26.26	25.76
O ₂	32	23.62	—	—	—	—
	135.5	100.00.				

Die Reaction besteht darnach in der einfachen Addition eines Mol. Cyansäure an ein Mol. Epichlorhydrin und kann am besten durch die Annahme folgender Umsetzungsleichung erklärt werden:

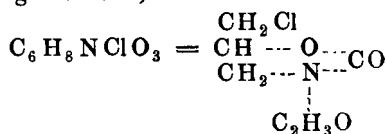


Die Substanz würde also als ein Derivat der Carbaminsäure aufzufassen sein, in welchem das zweiwerthige Radical Monochlorpropylen an die Stelle von einem Atom Wasserstoff in der Carboxylgruppe und einem Atom Wasserstoff der Amidogruppe eingetreten ist.

Diese Verbindung ist ausserordentlich beständig gegen Wasser und kann damit in einem zugeschmolzenen Rohre ohne Veränderung bis 150° erhitzt werden. Heisse, concentrirte Salzsäure zersetzt sie unter gewöhnlichem Druck ebenfalls nicht, aber vollständig beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre auf 150°. Die Zersetzungsprodukte sind Kohlensäure, Salmiak und eine wenig einladende Substanz, welche nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Eine warme, verdünnte Lösung von Kalihydrat zersetzt die Verbindung in Chlorkalium, Kaliumcarbonat, Ammoniak und eine Substanz, welche mit der durch die Einwirkung conc. Salzsäure erhaltenen grosse Aehnlichkeit hat. Die Einwirkung wässerigen Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohr verläuft wie die des fixen Alkalis. Es bilden sich Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid und derselbe unerquickliche, harzige Körper als einzige Produkte der Reaction.

Acetverbindung. Das Vorhandensein einer Imidgruppe in dem Körper C₄H₆NClO₂ wird wahrscheinlich gemacht durch die Bildung einer Acetverbindung. Man erhält diese durch mehrstündiges Erhitzen des ursprünglichen Körpers mit Essigsäureanhydrid in einem verschlossenen Rohre auf 180°. Beim Ausgiessen des Inhalts in kaltes Wasser scheidet sich die Acetverbindung aus und kann durch Krystallisation aus heissem Wasser leicht gereinigt werden. Sie erscheint dann in schönen Krystallen, welche bei 79° schmelzen und sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, aber schwierig in kaltem lösen.

Die Analyse gab Zahlen, welche zu der Formel



führen, wie folgende Analysen zeigen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	72	40.56	40.60	—
H ₈	8	4.51	4.85	—
N	14	7.89	—	—
Cl	35.5	20.00	—	19.84
O ₃	48	27.04	—	—
	177.5	100.00		

Einwirkung von Anilin. Die Einwirkung von Anilin ist einigermassen interessant, insofern als man die Bildung von Carbanilid, welche thatsächlich stattfindet, unter den gegebenen Bedingungen kaum hätte erwarten sollen. 10 g des Produkts der Einwirkung des Kaliumcyanats auf Epichlorhydrin wurden mit 21 g Anilin in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben im Oelbad einige Stunden auf 170° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einer gelblichen Masse, welche sich leicht in Alkohol löste. Beim Eintragen der alkoholischen Lösung in sehr verdünnte Salzsäure, wurde eine weisse Substanz gefällt. Diese wurde darauf, nach gutem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit destillirtem Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen, schönen Krystalle waren unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt lag bei 232° (uncorr.), d. h. etwa 3° niedriger als der Schmelzpunkt des Carbanilids, wie ihn H. L. Buff¹⁾ angiebt. Die Analyse entfernte jedoch jeden Zweifel an der Identität beider Körper. Der Formel des Carbanilids C₁₃H₁₂N₂O entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₁₃	156	73.59	73.31
H ₁₂	12	5.66	5.92
N ₂	28	13.21	—
O	16	7.54	—
	212	100.00.	

In der Hoffnung, einen näheren Einblick in obige Reaction zu gewinnen, wurde das salzsäurehaltige Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz eines Alkalis fiel ein dickes, schweres Oel, welches, von Anilin durch Destillation mit

¹⁾ Buff, diese Berichte II, 499.

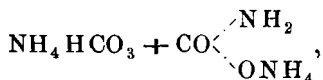
Wasserdampf befreit, als eine theerartige, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Masse erhalten wurde. In verdünnter Salzsäure löste sie sich leicht auf und wurde durch Alkali unverändert wieder ausgefällt. Da alle Versuche, sie in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, oder ein Platinsalz zu erhalten, ohne Erfolg blieben, war ich nicht im Stande, den Körper einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Correspondenzen.

563. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Heft 4) berichten die HH. C. Neubauer und E. Borgmann in einer Abhandlung über die quantitative Bestimmung des Glycerins im Wein, dass die Methode von E. Reichardt kein reines Glycerin liefere. Nach Reichardt soll nämlich der Wein zum Extract abgedampft, mit gebranntem und gelöschem Kalk bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann vorsichtig zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit 90 pCt. Weingeist ausgekocht werden. Der weingeistige Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten nicht, wie Reichardt angegeben, reines Glycerin, sondern diesem einen durch Aetherweingeist fällbaren Stoff, dann noch stickstoffhaltige Substanzen. Gleichwohl kann nach dieser Methode ein nicht zu kleiner Zusatz von Glycerin erkannt werden.

Hr. H. Vogler hat die Zusammensetzung des käuflichen, kohlen-sauren Ammoniums und des beim Liegen desselben an der Duft zurückbleibenden Pulvers ermittelt. Das sog. Sesquicarbonat hat die Zusammensetzung



es ist demnach eine molekulare Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammonium. Der Verwitterungsrückstand dieses Carbonats ist lediglich saures Carbonat NH_4HCO_3 . Hr. Vogler macht darauf aufmerksam, dass dieses Bicarbonat nicht luftbeständig ist, sondern allmählich verdunstet.

Die HH. A. Link und R. Möckel haben die Empfindlichkeit der verschiedenen Reactionen zum Nachweis der Blausäure einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und gefunden, dass die Silberreaction (abgesehen davon, dass die Trübung bei grösseren Verdün-