

202. C. Willgerodt: Einwirkung basischer Körper auf α -Dinitrochlorbenzol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff. Darstellung von Dialphadinitrophenylsulfid u. s. w.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1) Versetzt man eine Lösung von α -Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff mit einer bestimmten Menge alkoholischer Kalilösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit kleine, gelbe, bei 193° schmelzende Nadeln ab. Dieser Schmelzpunkt spricht für das von F. Beilstein und A. Kurbatow ¹⁾ beschriebene m-Dinitrophenylsulfid.

0.2611 g Substanz lieferten:

a) $0.3790 \text{ g C O}_2 = 0.1034 \text{ g C} = 39.6 \text{ pCt. C,}$

b) $0.0576 - \text{H}_2\text{O} = 0.0064 - \text{H} = 2.4 - \text{H.}$

	Gefunden	Berechnet
C	39.6 pCt.	39.4 pCt.
H	2.4 -	1.7 -

2) Lässt man auf eine Lösung von α -Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff wässrige oder alkoholische Ammoniaklösung, Anilin, Toluidine u. s. w. einwirken, so erfolgt sofort, aber nicht die gewöhnliche Umsetzung des Chlorides mit den Basen. Man erhält gelbe, schwer lösliche, pulverförmige Körper, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden können. Diese Verbindungen schmelzen noch nicht bei $280\text{--}300^{\circ}$, explodiren aber gewöhnlich im Röhrchen, wenn sie hoch erhitzt werden. Das genauere Studium dieser Körper sowie derjenigen, welche in derselben Weise mit dem Pikrylchlorid zu erhalten sind, muss ich mir vorbehalten.

Freiburg i. B., den 23. April 1879.

203. Heinr. König: Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Methylacetessigäther.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Acetessigäther verbindet sich, wie Demarçay ²⁾ gezeigt hat, nach Art der Ketone direkt mit einem Molekül Cyanwasserstoffsäure und wird aus dem Additionsprodukte durch Verseifung mit Chlorwasserstoffsäure eine neue Säure erhalten, welche Demarçay als Oxypyroweinsäure charakterisirt hat.

Auf Veranlassung des Herrn Ehrlich versuchte ich, in analoger Weise die nächst höhere homologe Oxyadipinsäure synthetisch darzustellen und erwärmte in einer mit Patentverschluss versehenen

¹⁾ Diese Berichte X, 1992 u. XI, 2056.

²⁾ Compt. rend. 82, 1337, 1876; diese Berichte IX, 962.

Sodawasserflasche 50 g Methylacetessigäther mit der der Berechnung nach erforderlichen Menge Cyanwasserstoffsäure im Wasserbade längere Zeit auf 80°. Als nach etwa 5 tägiger Einwirkung der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure fast vollständig verschwunden war, erhitze ich das Additionsprodukt mit reiner, conc. Chlorwasserstoffsäure im Kolben am Rückflusskühler und dampfte die durch abgeschiedenes Chlorammonium bereits dickflüssige Masse unter allmählichem Zufügen von verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein, bis sämtliche Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben war.

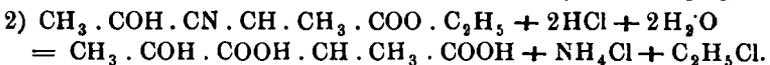
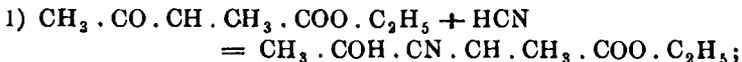
Aus dem syrupartigen Rückstand liess sich durch Extrahiren, weder mit Aether, noch mit Chloroform, direkt ein krystallinischer Körper gewinnen, wohl aber hinterblieb nach wiederholtem Ausziehen mit absolutem Aether und etwa 8 tägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure eine stark sauer reagirende Krystallmasse, welche ich der Elementaranalyse unterwarf:

I. 0.206 g Substanz gaben 0.345 CO₂ und 0.117 H₂O;

II. 0.2565 g Substanz gaben 0.428 CO₂ und 0.147 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₅	Gefunden	
C	44.44	45.67	45.50
H	6.17	6.31	6.36.

Die von mir beabsichtigte Synthese der Oxyadipinsäure sollte sich nach folgender Formelgleichung vollziehen:



Oxyadipinsäure verlangt aber der Rechnung nach 44.44 pCt. C, 6.17 pCt. H. Die Differenz meiner gefundenen Zahlen mit den berechneten, der höhere Kohlenstoffgehalt meines Reactionsproduktes brachten mich auf den Gedanken, die neue Säure könnte zum Theil in ihr Anhydrid verwandelt sein, wie dies von Wislicenus¹⁾ in ähnlicher Weise für Milchsäure nachgewiesen wurde.

Ich versuchte daher, nach der von Wislicenus angegebenen Methode, mittelst Titration den Gehalt an freier Säure und Anhydrid festzustellen, und liessen sich in der That 10.5 pCt. Anhydrid neben freier Säure nachweisen.

Ich beobachtete später, dass durch Extrahiren mit Chloroform eine Trennung von freier Säure und Anhydrid bewirkt werden könnte.

Die Elementaranalyse ergab reiner Oxyadipinsäure entsprechende Zahlen:

I. 0.2115 g Substanz gaben 0.344 CO₂ und 0.1265 H₂O;

II. 0.224 g Substanz gaben 0.365 CO₂ und 0.1325 H₂O.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 182.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.44	44.35	44.43
H	6.17	6.64	6.57.

Zur Darstellung oxyadipinsaurer Salze wurde die wässrige Säurelösung mit Aetzbaryt versetzt, überschüssiger Baryt durch Einleiten von Kohlensäure wieder entfernt und die filtrirte Lösung von oxyadipinsauerm Barium mit kohlensaurem Natron sorgfältig ausgefällt.

Die Analyse des nach Eindampfen auf dem Wasserbade zurückbleibenden Natronsalzes der Oxyadipinsäure ergab:

	Berechnet für $C_6H_8Na_2O_5$	Gefunden	
Na	22.33	22.44	22.6.

Aus der Lösung des Natronsalzes wurde durch Fällen mit Silbernitrat ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der sich als oxyadipinsaures Silber erwies.

Die Analyse ergab:

- I. 0.209 g Substanz hinterliessen 0.12 Ag,
 - - gaben 0.1515 CO_2 und 0.046 H_2O ;
 II. 0.2355 g Substanz hinterliessen 0.1345 Ag,
 - - gaben 0.1675 CO_2 und 0.0495 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_8Ag_2O_5$	Gefunden	
Ag	57.44	57.41	57.11
C	19.14	19.76	19.39
H	2.12	2.44	2.33.

Ich bin damit beschäftigt, die Aether der Oxyadipinsäure darzustellen und hoffe, der Gesellschaft bald Resultate von Versuchen, welche zur Feststellung der Constitution der Oxyadipinsäure unternommen wurden, vorlegen zu können.

Leipzig, am 19. April 1879.

Physik.-chem. Laboratorium d. Universität.

204. H. Köhler: Beitrag zur Kenntniss der substituirtten Chlorstickstoffe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]
 (Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die klassischen Untersuchungen von Wurtz haben wir neben den substituirtten Ammoniaken auch organische Derivate des Chlorstickstoffs kennen gelernt. Das vom Chlorstickstoff so stark abweichende Verhalten des Aethylaminbichlorids, wie Wurtz seine Verbindung benannt hat, hat viele Chemiker zu der Ansicht gebracht, dass die Chloratome in der Verbindung wohl nicht zugleich an den Stickstoff gelagert, oder dass sie vielleicht ganz und gar dem Aethylradical substituirt sein mögen. Zur Stütze der Wurtz'schen Ansicht, wonach das Aethylaminbichlorid wirklich ein