

	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

äthylirter Chlorstickstoff sei, war bis vor Kurzem keine Thatsache bekannt. Erst Tscherniak <sup>1)</sup> bewies die Richtigkeit dieser Annahme, indem er Zinkäthyl auf die Verbindung einwirken liess und in der That die Bildung von Triäthylamin nachweisen konnte. Will man keine gezwungene Annahme machen, so kann man daraus die Constitution des Dichloräthylamins als erwiesen betrachten. Tscherniak gab gleichzeitig eine neue Methode zur Darstellung dieser interessanten Verbindung. Ich habe nach dieser Vorschrift wiederholt das Dichloräthylamin in kleineren Mengen dargestellt, und kann alle von Tscherniak gemachten Angaben durchaus bestätigen. Aus 100 g salzsaurem Aethylamin erhielt ich durchschnittlich 50 g reines Dichloräthylamin vom Siedepunkt 86—91°. Nach derselben Methode habe ich auch das Dichlormethylamin, oder Methylstickstoffchlorid, wie man die Verbindung vielleicht richtiger benennt, dargestellt, und bin zu gleich befriedigenden Resultaten gelangt.

Das Methylstickstoffchlorid bildet eine goldgelbe Flüssigkeit von ausserordentlich zu Thränen reizendem Geruch, der sich nur durch grössere Intensität von jenem des Dichloräthylamins unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt zwischen 59—60° (uncorr. Thermometer nach Zincke von Dr. Geissler). Nach längerem Stehen scheidet sich daraus ein krystallinisches Produkt ab, das wegen seiner geringen Menge nicht quantitativ untersucht werden konnte. Es ist stark chlorhaltig, zersetzt sich mit Wasser unter Gasentwicklung und, wie es scheint, Rückbildung von Dichlormethylamin; wenigstens trat der Geruch dieser Verbindung auf. Durch wiederholte Rectification lässt sich das Dichlormethylamin vollständig von diesem Körper befreien, ohne dass der Siedepunkt dadurch merklich erniedrigt wird. Das Dichlormethylamin ist ebenso beständig, wie die entsprechende Aethylverbindung. Es wird durch kaltes und warmes Wasser nicht zersetzt, und lässt sich beliebig lange darunter aufbewahren, indem es demselben seinen Geruch ertheilt. Durch Einwirkung von Chlor konnte ich selbst bei — 20° kein Tetrachlorid erhalten. In Wasser suspendirt, trübte es sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Dass die substituirtten Chlorstickstoffe aber trotz ihrer hohen Beständigkeit sehr reactionsfähig sind, ersehen wir aus der Abhandlung von Tscherniak. Wenn sich diese Körper ähnlich verhalten, wie das von Michaelis <sup>2)</sup> entdeckte Phosphenylchlorid, so lassen sich eine grosse Anzahl interessanter Resultate vorhersehen. Michaelis und ich <sup>3)</sup> haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylphosphin auf Phosphenylchlorid unter Salzsäureabspaltung glatt das dem Azobenzol analoge Phosphobenzol sich erhalten lässt. Ich hoffe,

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 143.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 602.

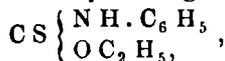
<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 807 und meine Inauguraldiss., Tübingen 1877.

durch Uebertragung dieser Reaction auf die substituirtten Ammoniake und Chlorstickstoffe der Fettreihe zu den Azoverbindungen dieser Reihe zu gelangen. Vorläufige Versuche haben mir gezeigt, dass Aethylamin in der That auf Dichloräthylamin lebhaft einwirkt, in dessen kann ich über die Natur der entstandenen Verbindungen heute noch keine Mittheilung machen. Ich bin damit beschäftigt mir grössere Mengen Material darzustellen und möchte mir hiermit das Studium dieser Reaction vorbehalten haben.

Delft, Ende April 1879.

**205. B. Rathke: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfoharnstoffe.**  
(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es scheint bisher der Beobachtung entgangen zu sein, dass Mono- wie Diphenylsulfoharnstoff sich in wässriger Kali- oder Natronlauge (nicht aber in Ammoniakflüssigkeit) auflösen und durch Säuren (selbst Kohlensäure) unverändert wieder niedergeschlagen werden. Das Gleiche gilt auch von dem Phenylxanthogenamid,



nicht aber von dem Phenylsenföhl, welches vielmehr von alkalischer Lauge nicht aufgenommen wird. Man wird daraus schliessen dürfen, dass das genannte Verhalten darauf beruht, dass der Wasserstoff des  $\text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$  durch Metall ersetzt wird, was bei dem Senföhl, dem dieser Wasserstoff fehlt, eben nicht möglich ist. Tritt Sauerstoff für Schwefel ein, so wird dadurch die erwähnte Eigenschaft aufgehoben: Carbanilid löst sich nicht in Natronlauge.

Die Löslichkeit der genannten Verbindungen in wässrigem Alkali kann zu einem sehr bequemen Mittel werden, um sie von anderen Stoffen zu trennen, indem man sie z. B. einer gemeinschaftlichen Benzollösung durch Schütteln mit Natronlauge entzieht. In der That hat mir dieses Verfahren bei der nachfolgend beschriebenen Untersuchung gute Dienste geleistet.

Mit grossem Vortheil kann dieses Verhalten aber auch zur Entschwefelung der Sulfoharnstoffe dienen, wenn man sich dazu des Bleioxyds bedient. Denn da dieses ebenfalls in Kalilauge löslich ist, so verläuft die Reaction zwischen zwei in Lösung befindlichen Körpern und somit viel schneller und glatter, als wenn bei Anwendung alkoholischer Lösung nur die Oberfläche des Bleioxyds in Anspruch genommen wird. So verfährt man zur Darstellung des Diphenylguanidins zweckmässig folgendermassen. Man übergiesst Diphenylsulfoharnstoff mit starker Kalilauge in angemessenem Ueberschuss, fügt ein gleiches Volum starker Ammoniakflüssigkeit hinzu, trägt auf