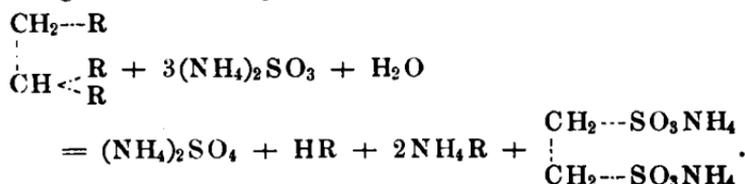


Aethylendisulfonsäure, $C_2H_4(SO_3H)_2 + H_2O$, vom Monobromäthylenbromid. Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher Ammoniumäthyltrisulfonat und Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat ausgeschieden wurden, giebt nach Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Bariumacetat einen Niederschlag, der sich durch alle seine Kennzeichen und Eigenschaften als Bariumäthylendisulfonat, $C_2H_4(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, erweist, ein bereits von mehreren Chemikern¹⁾ untersuchtes Salz.

Je nachdem es langsam oder rasch an der Luft oder unter der Glasglocke über Schwefelsäure krystallisirt, ist dieses Salz wasserhaltig oder wasserfrei; beide Modificationen sind bekannt. Ich bereitete daraus das zuerst von Husemann²⁾ dargestellte Ammoniumsalz, $C_2H_4(SO_3NH_4)_2$, und zwar ebenfalls vollkommen wasserfrei, wie es der genannte Forscher erhalten hatte.

Die Aethylendisulfonsäure entsteht in diesem Falle wahrscheinlich nach folgender Gleichung, durch die reducirende Wirkung der schwefeligen Säure in Gegenwart von Wasser:



Turin. K. Universitäts-Laboratorium des Prof. Guareschi.

271. S. Przybytek: Ueber das Diallyldioxyd, $C_6H_{10}O_2$.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obgleich meine Untersuchung über das neue Dioxyd von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$, über welches ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ berichtete, noch nicht abgeschlossen ist, so zwingen mich dennoch einige Umstände schon jetzt die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen. Das Dioxyd $C_6H_{10}O_2$ bildet sich beim Einwirken trocknen Aetzkalis auf das durch Addition von unterchloriger Säure zum Diallyl entstehende Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$. Da bei

¹⁾ Memorie della R. Accademia dei Lincei, Serie III, Vol. III, und diese Berichte XI, 1692.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 272.

³⁾ Diese Berichte XVII, (Ref.) 314.

dieser Reaction auch noch eine flüchtige chlorhaltige Substanz entsteht die dem Dioxide immer sehr fest anhaftet, so ist es mir nicht gelungen, dasselbe aus dem Reactionsproducte in vollkommen reinem Zustande darzustellen. Beim Erwärmen des Diallyldioxyds $C_6H_{10}O_2$ mit Wasser (unter Zusatz von Baryt) erhielt ich eine dicke, syrupartige Substanz, die sich in Wasser leicht, in Aether dagegen fast garnicht löste. Auf Grund von Analogieen und der physikalischen Eigenschaften dieser Substanz glaubte ich dieselbe für ein Additionsproduct von zwei Molekülen Wasser zum Dioxide, d. h. für einen Hexylerythrit $C_6H_{10}(OH)_4$ ansehen zu können. Die ausgeführten Analysen zeigten aber, dass hier das erste Anhydrid des Hexylerythrits $C_6H_{10}O(OH)_2$ entstanden war, das sich mit Wasser nur sehr schwierig zum vierwerthigen Alkohol $C_6H_{16}(OH)_4$ verbindet. Wasserentziehende Substanzen führen das Alkoholoxyd $C_6H_{10}O(OH)_2$ in das reine Dioxyd $C_6H_{10}O_2$ über.

Das mir als Ausgangsmaterial dienende Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ ist bekanntlich zuerst von Henry¹⁾ durch Einwirken von unterchloriger Säure auf das Diallyl erhalten worden. Dieselbe Methode benutzte auch ich, aber unter Beobachtung der Einzelheiten, die von Eltekow²⁾ zur Darstellung der Glycolchlorhydrine aus den Kohlenwasserstoffen und unterchloriger Säure ausgearbeitet worden sind. Mein Reactionsproduct einer schwachen, wässrigen unterchlorigen Säure auf das bei 57.5—60° siedende Diallyl bearbeitete ich zur Zerstörung der überschüssigen Säure mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium und neutralisirte darauf mit Soda. Wenn hierbei auf dem Boden des Gefässes keine schwere, ölige Schicht (des Dichlorhydrins) zu bemerken war, so wurde die Lösung durch ein nasses Filter von dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyde oder basischen Quecksilbersalze³⁾ und der geringen Menge des in der Flüssigkeit schwimmenden Oeles abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. Wenn dagegen am Boden eine Schicht des Dichlorhydrins war, so wurde letzteres nach dem Abgiessen der Lösung in heissem Wasser gelöst und durch ein nasses Filter filtrirt, um die dem Dichlorhydrine beigemengten öligen Producte zu entfernen, die nicht näher untersucht wurden und die, aller Wahrscheinlichkeit nach, ihre Entstehung dem Einwirken von Chlor und Sauerstoff auf das Diallyl und Dichlorhydrin verdanken. Die Menge dieser öligen Producte war unbedeutend, wenn die unterchlorige Säure zum Diallyl allmählich unter Abkühlung und öfterem

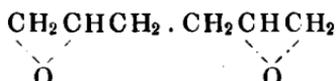
¹⁾ Diese Berichte II, 279, und VII, 409.

²⁾ Diese Berichte XVI, 395.

³⁾ Die durch Einwirken von Chlor auf Quecksilberoxyd und Wasser gewonnene unterchlorige Säure enthält selbst nach dem Ueberdestilliren immer Quecksilberchlorid.

Schütteln zugegossen wurde. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren auf dem Wasserbade fast vollkommen reines Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$, dessen Ausbeute von ungefähr 67 pCt. für sehr genügend gelten kann.

Gestützt auf Analogieen¹⁾ und auf die bekannte Structur des Diallyls muss dem auf diese Weise erhaltenen Dichlorhydrin die Structur: $CH_2OH \cdot CHCl(CH_2)_2CHCl \cdot CH_2OH$ zugeschrieben werden. Durch Entziehung der Elemente von zwei Chlorwasserstoffmolekülen gelangt man von der letzteren Verbindung zum Dioxyde



das seiner Structur nach dem Erythridioxyde analog ist. Ein Dioxyd von dieser Structur entsteht in der That beim Einwirken von Aetzkali auf das erwähnte Dichlorhydrin. Die Darstellung desselben muss, wie Versuche gezeigt haben, auf folgende Weise ausgeführt werden. In die Lösung des Dichlorhydrins in Aether oder in Benzol wird die berechnete Menge Aetzkali in Pulverform auf einmal hineingeschüttet, wobei die Flüssigkeit sich stark erwärmt und eine braungelbe Farbe annimmt. Darauf wird $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, stehen gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird durch zugesetzte Stücke von geschmolzenem Aetzkali getrocknet und bis zum Verjagen des Aethers resp. Benzols auf dem Wasserbade und dann auf freiem Feuer abdestillirt. Hierbei steigt die Temperatur schnell über 100^0 und die Hauptmenge der Flüssigkeit geht zwischen 150 — 200^0 über. Bei 200^0 wird die Destillation unterbrochen (da bei höherer Temperatur das in bedeutender Menge zurückbleibende Dichlorhydrin sich zersetzt) und das Zurückbleibende wieder mit Aetzkali bearbeitet.

Durch wiederholtes Fractioniren des zwischen 150^0 und 200^0 siedenden Productes gelingt es, einen seiner Menge nach bedeutenden Antheil auszuschcheiden, der ziemlich constant zwischen 178^0 bis 183^0 übergeht. Dieser Antheil enthält das Dioxyd $C_6H_{10}O_2$ und eine unbedeutende Menge einer chlorhaltigen Beimengung. Dasselbe ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, schwachen Geruche und stark brennendem Geschmacke. In Wasser sinkt diese Flüssigkeit unter, ohne sich bedeutend zu lösen. Auf Lakmus wirkt sie nicht ein, besitzt aber die scharf ausgesprochenen Eigenschaften eines Oxydes. Mit Säuren, z. B. mit Salzsäure reagirt sie sehr energisch unter bedeutender Wärmeausscheidung; mit Wasser giebt sie eine neutrale, in Wasser lösliche, nicht ohne Zersetzung flüchtige Substanz; aus den Lösungen von Magnesium-

¹⁾ Diese Berichte VII, 757 und 1649.

salzen verdrängt sie Magnesia und aus der von Kupfersulfat ein basisches Kupfersalz.

Die zahlreichen Versuche zur Ausscheidung des vollkommen reinen Dioxyds aus dieser Flüssigkeit blieben erfolglos, denn immer wurde wieder eine chlorhaltige Flüssigkeit erhalten. Es wurde daher, um wenigstens eine annähernde Bestimmung der Zusammensetzung zu haben, der zwischen 181—182° siedende Antheil der Analyse unterworfen.

I. 0.2027 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.4600 g CO₂ und 0.1497 g H₂O.

II. 0.5179 g gaben beim Behandeln nach der Methode von Carius (mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.25 und Silbernitrat bei 150—170°) 0.0482 g AgCl = 0.0118 g Cl.

	Gefunden		Berechnet nach den Formeln	
	I.	II.	C ₆ H ₁₀ O ₂ u. C ₆ H ₁₁ O ₂ Cl = C ₆ H ₁₀ O(OH)Cl	
C	61.76	—	63.15	47.80 pCt.
H	8.02	—	8.77	7.30 »
Cl	—	2.27	—	23.58 »

Hieraus lässt sich nun wohl der Schluss ziehen, dass die erhaltene Verbindung hauptsächlich aus dem gesuchten Dioxyde C₆H₁₀O₂ mit einer Beimengung einer flüchtigen Substanz, möglicherweise von der angegebenen Zusammensetzung besteht. Eine Bestätigung dieser Schlussfolgerung liefert das Verhalten der Verbindung gegen Wasser, denn beim Schütteln mit Wasser löste sie sich nur ganz unbedeutend und nach 24 Stunden langem Stehen mit 15 Theilen Wasser noch bei Weitem nicht vollständig. Erst nach dreitägigem Erhitzen bis 100° erfolgte die Lösung, indem nur einige ölige Tropfen zurückblieben. Die Flüssigkeit war fast farblos und reagierte auf Lakmus sauer; sie wurde filtrirt und mit Baryt übersättigt, der so lange zugesetzt wurde, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr sauer wurde, sondern alkalisch blieb. Darauf wurde der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz eingeeengt, mit Alkohol (99½%) ausgezogen, abfiltrirt und erst auf dem Wasserbade und dann im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abgedampft. Auf diese Weise wurde eine kein Chlor enthaltende Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe und Glycerinconsistenz ganz geruchlos erhalten. Dieselbe zeigte einen schwachen, etwas bitteren Geschmack und brannte mit heller Flamme. Mit Wasser und Alkohol gab diese stark hygroscopische Flüssigkeit leicht Lösungen, die neutral reagierten. Schwer löslich war sie dagegen in Aether. Beim Destilliren, selbst unter vermindertem Drucke (240 mm) trat Zersetzung ein. Die Analyse der bis zu constantem Gewichte im verdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Flüssigkeit gab folgende Resultate.

Aus 0.1932 g wurden beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.3760 g PO_2 und 0.1501 g H_2O erhalten.

	Gefunden	Berechnet	
		für Hexylerythrit $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$	für dessen 1. Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$
C	53.09	48.00	54.64 pCt.
H	8.61	9.33	9.00 »

Die durch Einwirken von Wasser und Baryt auf das Oxyd erhaltene Substanz ist also das erste Anhydrid des Hexylerythrits (wahrscheinlich mit einer geringen Beimengung des letztern). Dieser Anhydroalkohol verbindet sich nur sehr schwierig mit Wasser und es ist mir auch nicht gelungen, ihn vollkommen in den entsprechenden vierwerthigen Alkohol überzuführen. 14 g des Anhydrids gaben nach 40stündigem Erwärmen mit Wasser auf 100° , beim Einengen im verdünnten Raume bei Zimmertemperatur eine syrupähnliche Flüssigkeit, die zur Analyse im Schiffchen bis zu constantem Gewichte im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde, wozu aber drei Wochen erforderlich waren.

0.1702 g gaben beim Verbrennen 0.3171 g CO_2 und 0.1265 g H_2O , was $\text{C} = 50.70$ pCt. und $\text{H} = 8.40$ pCt. entspricht.

Das Alkoholoxyd (oder Alkoholanhydrid) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ geht also selbst bei langdauerndem Erwärmen mit Wasser nur theilweise in den entsprechenden vierwerthigen Alkohol über. In Anbetracht bereits bekannter analoger Daten kann diese so schwierig vor sich gehende Addition von Wasser zu einem Anhydride eines mehrwerthigen Alkohols nicht Wunder nehmen. Es genügt hier auf die unvollständigen Mannitanhydride, z. B. auf das zweite Anhydrid desselben von Fauconnier $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$ zu verweisen, das sich nicht mit Wasser verbindet, aber trotzdem die Fähigkeit besitzt zwei Moleküle Chlorwasserstoff zu binden.

Die Unmöglichkeit, ein vollkommen reines Diallyldioxyd beim Einwirken von Aetzkali auf Diallyldichlorhydrin zu erhalten, veranlasste mich, die Einwirkung einiger anderen wasserentziehenden Substanzen auf das von mir erhaltene Alkoholoxyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, zu untersuchen. Auf diesem Wege gelang es mir denn auch nach vielen fruchtlosen Versuchen das vollkommen reine Dioxyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, freilich nur in geringer Menge, zu erhalten. Das dasselbe charakterisirende chemische Verhalten ist bereits oben beschrieben, und die Zusammensetzung durch Analyse und Dampfdichtebestimmung festgestellt worden.

0.1580 g der bei $179-180^\circ$ siedenden Substanz gaben 0.3643 g CO_2 und 0.1251 g H_2O .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	62.88	63.15 pCt.
H	8.80	8.77 »

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von V. Meyer im Dampfe des Benzoësäureamylesters (250°) bestimmt, wobei die verdrängte Luft über Schwefelsäure gesammelt und gemessen wurde.

Bei 0.1335 g angewandter Substanz betrug das Volum der verdrängten Luft 26.5 ccm bei 22° C. und 750 mm des reducirten Barometerstandes, woraus sich die Dampfdichte im Verhältniss zu Luft auf 3.70 berechnet, während die Formel $C_8H_{10}O_2$ 3.94 erfordert.

Die Untersuchung des Diallyldioxyds, ebenso wie die einiger anderen Dioxyde von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, fällt in den Bereich meiner bereits begonnenen Versuche und wünschte ich daher mir das Recht der Ausarbeitung der hierher gehörenden Fragen zu wahren.

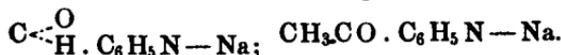
St. Petersburg. Chemisches Laboratorium der Universität.

272. Richard Seifert: Ueberführung der Säureamide in Alkylamine.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Säureamiden können bekanntlich durch Einwirkung von Alkylhalogenen freie Amidwasserstoffe nicht substituiert werden. Es gelingt nicht, aus Acetamid und Jodäthyl Aethylacetamid, $CH_3\text{---}CO\text{---}N\text{---}\overset{H}{\underset{C_2H_5}{\lt;}}$, darzustellen. Auch aus Acetanilid und Jodäthyl erhält man kein Aethylacetanilid, wenn man nicht einen kleinen Umweg einschlägt:

Gleich dem Ammoniak lassen die Säureamide einen Ersatz von Amidwasserstoff durch Metalle zu:



Aus der zuletzt angeführten Verbindung erhielt Hepp¹⁾ neben Jodnatrium Methylacetanilid, welches beim Verseifen das Hofmannsche Methylanilin lieferte. Ohne Zweifel würde sich auf gleiche Weise Hofmann's Aethylanilin darstellen lassen.

Ich habe eine andere Methode gefunden, Acetanilid in Aethylanilin oder allgemein Säureamide in Alkylamine überzuführen. Erhitzt

¹⁾ Diese Berichte X, 327.