

bei der qualitativen Analyse zu gewinnen. Für die sichere und zweckmässige Ausführung quantitativer Analysen ist es für mich eine Bedingung, die Stärke der Reagentien zu kennen. Die frühe Gewöhnung, die stöchiometrischen Verhältnisse nirgends ausser Acht zu lassen, wird überall von Nutzen sein.

Königsberg i./Pr. Ende December 1889.

3. Harry F. Keller: Ueber symmetrisches Tetrabromdiacetyl.

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

Unter den Producten der Spaltung von Chloranilsäure mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure haben Levy und Jedlicka¹⁾ einen Körper aufgefunden, den sie nach seiner Zusammensetzung, seinem Verhalten und seiner Bildungsweise als symmetrisches Tetrachlordiacetyl ansprechen zu müssen glaubten. Vor Kurzem hat Levy²⁾ in Gemeinschaft mit Witte die Richtigkeit dieser Auffassung in einer eingehenden Arbeit ziemlich sicher bewiesen. Dabei ist aber zu bemerken, dass dieser Körper ein von den bekannten (nicht halogenhaltigen) Orthodiketonen in vielen Punkten abweichendes Verhalten zeigt, und es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, ob dieses auch für die durch directe Substitution aus dem Diacetyl entstehenden Derivate der Fall ist.

Als ich zu diesem Zwecke zunächst das von Fittig³⁾ und mir beschriebene Dibromdiacetyl bereiten wollte, beobachtete ich (einer früher geäusserten Meinung entgegen), dass die Einwirkung des Broms nicht bei dem Ersatz von nur zwei Atomen Wasserstoff einhält, sondern stetig, wenn auch langsam, fortschreitet. Durch andauerndes Erwärmen des in Schwefelkohlenstoff gelösten Diketons mit überschüssigem Brom wurde die vierfach gebromte Verbindung in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels etc. blieb sie als Krystallmasse zurück und wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. So

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 93.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 83.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 182.

erhalten, stellt sie grosse, durchsichtige Tafeln von rein gelber Farbe dar. Sie schmolz bei 95—96^o 1).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_4H_2Br_4O_2$:

	Berechnet	Gefunden		
C	11.94	12.35	—	pCt.
H	0.49	0.62	—	»
Br	79.59	79.20	79.56	»
O	7.98	—	—	»
100.00				

Die übrigen Eigenschaften des Körpers kann ich nicht besser beschreiben, als durch Citiren der betreffenden Stelle über Tetrachlor-diacetyl aus der Abhandlung von Levy und Jedlicka:

»In Aether, Chloroform und Benzol lösen sie (die Krystalle) sich mit gelber Farbe, in heissem Wasser farblos auf und bleiben beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung wieder gelb gefärbt zurück; aus ätherischer Lösung erhält man die Verbindung nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als Oel, das mitunter erst nach längerem Stehen krystallisirt. Von Natronlauge wird sie besonders in der Wärme unter Braunfärbung verändert; Auftreten von (Bromo)form konnte dabei nicht beobachtet werden. Beim Erwärmen mit durch Ammoniak neutralisirter Silberlösung bildet sich ein Niederschlag, der aber wesentlich aus (Brom)silber besteht.«

Auch auf das Phenylhydrazinderivat erstreckt sich diese auffallende Aehnlichkeit. Man erhält dasselbe durch Aufkochen der in Alkohol gelösten Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin (4 Mol.) als prachtvoll roth gefärbten Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, löslich in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig, auch in Aether.

Aus Benzol wurde die Verbindung in zinnoberrothen körnigen Kryställchen erhalten, die bei etwa 185^o anfangen sich zu bräunen und gegen 190^o plötzlich unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{16}H_{14}Br_2N_4O$.

	Berechnet	Gefunden	
Br	36.53	36.81	pCt.
N	12.76	12.72	»

In der alkoholischen Mutterlauge der Hydrazinverbindung wurde bromwasserstoffsäures Phenylhydrazin in grossen Mengen gefunden.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass die dem symmetrischen Tetrachlordiacetyl von Levy und Jedlicka entsprechende Bromverbindung durch directe Bromirung des Diacetyls entsteht.

¹⁾ Es ist auffällig, dass die Dibromverbindung den höheren Schmelzpunkt 116^o ergab.

Damit ist aber auch der Zusammenhang des ersteren mit dem Diacetyl erwiesen und der letzte Zweifel an seiner Constitution beseitigt.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung der Halogene auf Diacetyl genauer zu untersuchen, und hoffe demnächst an anderer Stelle darüber berichten zu können. Selbstverständlich werde ich das Gebiet der Herren Levy und Witte nicht dabei betreten.

University of Pennsylvania, den 23. December 1889.

4. Emanuel Glatzel: Darstellung von krystallisirtem Eisendisulfid (Schwefelkies) aus wasserfreiem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid.

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Eisendisulfid, FeS_2 , welches als Pyrit und als Markasit eines der am häufigsten vorkommenden Mineralien ist, und dessen Entstehung auf natürlichem Wege durch Einwirkung organischer Substanzen auf Wasser, welches Eisen nebst schwefelsauren Salzen gelöst enthält, man schon mehrfach beobachtet hat, ist bis jetzt auf künstlichem Wege wie folgt erhalten worden:

Berzelius¹⁾ gewann es durch Erhitzen eines innigen Gemenges von zwei Theilen auf trockenem Wege bereiteten Eisenmonosulfid mit einem Theile Schwefel in einer Retorte als ein voluminöses, dunkles, gelbliches, nicht magnetisches, durch Schwefelsäure und Salzsäure unangreifbares metallisches Pulver. Ebenso erhielt es Berzelius durch Erwärmen von Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Schwefelwasserstoffstrome bei einer Temperatur, die zwischen 100^0 und der Glühhitze lag. Nahm er bei diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxydoxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlen-saurem Eisenoxydul, so wurden diese ohne Formveränderung und unter Beibehaltung der Blätterdurchgänge und des natürlichen Glanzes in das Eisendisulfid übergeführt. Rammelsberg²⁾ erhielt bei Anwendung dieser Methode ein sauerstoffhaltiges Product. Wöhler³⁾ gewann das Eisendisulfid in Form kleiner, messinggelber Octaëder und Würfel, als er ein Gemisch von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak

¹⁾ Lehrbuch der Chemie, 5. umgearbeitete Original-Auflage, 2. B., S. 723 ff.

²⁾ Pogg. Annal. 121, 346.

³⁾ Pogg. Annal. 37, 238.