

10 pCt. Amylalkohol zugefügt wurde, mit einem Stück Kalium abreibt; die Legirung fließt sodann während des Verreibens ab und sammelt sich in Form von Tropfen unter dem Petroleum an.

4. Die Darstellung von Natriumsulfid durch Verreiben von Schwefel mit Natrium ist eine schwierige Operation, weil die beiden Elemente sich unter Explosion mit einander verbinden und in Folge dessen brennende Stücke von Natrium und Schwefel weggeschleudert werden. Auf elegante Weise lässt sich die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Vereinigung der beiden Elemente auf die Weise demonstrieren, dass man 1 g Natrium mit 3 g Kochsalz möglichst fein verreibt und das entstehende graue Pulver mit 0.7 g Schwefelblumen unter Vermeidung jeglichen Druckes gut vermengt. In dem Momente, in welchem die beiden Substanzen innig mit einander vermischt sind, erfolgt plötzlich unter Feuererscheinung die Vereinigung der beiden Elemente und es entsteht neben gelbem Polysulfuret das fleischrothe Natriummonosulfuret. Vermengt man durch Verreiben mit Kochsalz erhaltenes Natriumpulver mit soviel Schwefel, als dem Di- oder Trisulfuret entspricht, so erfolgt die Vereinigung rascher und heftiger.

Diese Art der Darstellung des Natriumsulfids ist besonders dazu geeignet, beim Unterricht den Unterschied zwischen einem mechanischen Gemenge und einer chemischen Verbindung zur Anschauung zu bringen.

Selen und Tellur verhalten sich beim Verreiben mit Natriumpulver wie Schwefel.

Laboratorium der Staatsrealschule in Teschen, im Mai 1891.

267. C. Willgerodt: Ueber das *o*-Chlorphenylhydrazin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den sechs Monochlor- und Monobromphenylhydrazinen, die unsere Theorie voraussieht, sind bereits fünf dargestellt; es fehlt von ihnen nur noch das *o*-Bromphenylhydrazin. — Die bekannten *o*- und *p*-Verbindungen sind fest, die Metaproducte dagegen sind flüssig. — Das *p*-Chlorphenylhydrazin schmilzt bei 83°, die *p*-Bromverbindung bei 105° und das *o*-Chlorphenylhydrazin bei 47°.

I. *o*-Chlorphenylhydrazin.

Das *o*-Chlorphenylhydrazin wird dadurch erhalten, dass man das salzsaure Salz desselben in heissem Wasser löst und darauf mit einem

Ueberschuss von conc. Ammoniak versetzt; es entsteht zunächst eine Emulsion, aus der sich schon nach kurzer Zeit weisse, aus Blättchen bestehende Massen abscheiden. — Diese Base ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol und hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren im amorphen Zustande zurück; gegen Licht, Luft und gelinde Wärme ist sie ziemlich beständig, so dass sie sich unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen einige Zeit aufbewahren lässt.

Das salzsaure *o*-Chlorphenylhydrazin wurde nach der V. Meyer-Lecco'schen Methode durch Reduction des *o*-Chlordiazobenzolchlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt; dasselbe ist weiss, krytallinisch. Sein Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 200°.

II. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin und einige Kohlenwasserstoffverbindungen desselben.

1. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin.

Giesst man alkoholische Lösungen von salzsaurem *o*-Chlorphenylhydrazin und Pikrylchlorid heiss zusammen, so färben sich dieselben unter Bildung des Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazins sofort roth. — Bei den von mir ausgeführten Versuchen wurden für gewöhnlich 5 g (1 Mol.) salzsaures Salz und 6.9 g (1 Mol.) Pikrylchlorid zur Anwendung gebracht. Nach 12—24stündigem Stehen schieden sich aus der Lösung dicke Prismen von rother Farbe ab, die einen Schmelzpunkt von 160° zeigten. Eine Chlorbestimmung der erhaltenen Verbindung bewies, dass sie das Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin repräsentirt.

Berechnet für $C_{12}H_8ClN_5O_6$	Gefunden
Cl 10.04	10.01 pCt.

2. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin-Benzol, $C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3, C_6H_6$.

Löst man das Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin in Benzol auf, so krystallisiren aus demselben gelbe, scheinbar dem rhombischen System angehörige Platten, die Benzol enthalten; letzteres lässt sich schon bei 100° vollständig austreiben, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
Benzol	18.07	18.55	17.54 pCt

Diese Benzolverbindung hält sich bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen ziemlich lange; sie hat keinen eigenen Schmelzpunkt, weil das Benzol beim Erhizen zu früh entweicht. Der im Rohr verbleibende Benzoldampf drückt indessen den Schmelzpunkt des restirenden Hydrazins immer etwas herunter.

3. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin-Pseudocumol,
 $C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3, C_6H_3(CH_3)_3.$

Aus Pseudocumol oder auch aus einer alkoholischen Pseudocumollösung krystallisirt das Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin mit 1 Mol. des Kohlenwasserstoffes in gelben, wohlausgebildeten, dicken Säulen, die das Pseudocumol bei 100° verlieren.

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden
Pseudocumol	25.55	26.28 pCt.

III. Dinitronitrosophenyl-*o*-chlorazobenzol,
 $C_6H_4Cl.N=N.C_6H_2(NO)(NO_2)_2.$

Kocht man Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin eine längere Zeit mit Eisessig am Rückflusskühler, so verwandelt es sich in das Dinitronitrosophenyl-*o*-chlorazobenzol, das durch Thierkohle vollständig gereinigt werden kann. Aus dem orangefarbigem Filtrat krystalliren gelbrothe, wohlausgebildete Säulen, die bei 244—245° schmelzen.

Diese Verbindung ist in Benzol fast unlöslich, sie vermag keine Benzolverbindung zu bilden. — Eine Verbrennung derselben ergab die folgenden Daten:

	Berechnet für $C_{12}H_6ClN_5O_5$	Gefunden
C	42.85	43.1 pCt.
H	1.95	2.0 »

Freiburg i. B., den 20. Mai 1891.

268. C. Beyer: Ueber den Mechanismus der Hantzsch'schen
 Pyridinsynthesen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der
 Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Wil l.)

Das Hantzsch'sche Verfahren zur Synthese von Pyridinverbindungen beruht bekanntlich darauf, dass man β -Ketonsäureäther auf Aldehyde bei Gegenwart von Ammoniak einwirken lässt. Aus Acetessigäther, Acetaldehyd und Ammoniak erhält man so den Dihydro-

¹⁾ Die vorliegende Arbeit, dem Nachlass meines verstorbenen Freundes C. Beyer entstammend, wurde mir von Herrn Dr. v. Gerichten mit dem Wunsche übergeben, dass ich sie durchsehen und in diesen Berichten veröffentlichen möge. Abgesehen von einigen Kürzungen habe ich geglaubt, ihr