

theiltem Metall tief durchsetzt. Es war somit klar, dass unter einem Drucke von 8 Atmosphären das im Wassergas enthaltene Kohlenoxyd (etwa 39 Procent seines Volumens) metallisches Eisen bei gewöhnlicher Temperatur langsam angriff.

In einer vorläufigen Bestimmung, wo etwa 30 Liter Gas in einer halben Stunde verbrannt wurden, betrug das Gewicht des als Spiegel niedergeschlagenen metallischen Eisens 0.0322 g, während die auf der Baumwolle gefundene Menge 0.0406 g war; im Ganzen waren also 0.0728 g Eisen abgeschieden worden, entsprechend 2.4 mg pro Liter.

Wenn auch die Verbindung, die ohne Zweifel das Eisenkohlenoxyd von Mond und Quincke¹⁾ ist, nur in geringer Menge vorhanden ist, so gelang es doch zu beweisen, dass sie leicht verflüssigt werden kann. Das Gas wurde durch eine Röhre mit Watte und dann in eine U-Röhre, die von einer Salz- und Eismischung umgeben war, geleitet; es condensirten sich einige Tropfen einer trüben Flüssigkeit, die durch wenige Tropfen Salzsäure klar wurden und mit Ferrocyankalium eine tiefblaue Färbung gaben.

In kurzer Zeit hoffen wir eine eingehendere Mittheilung geben zu können über die Ursachen des gelegentlichen Auftretens der flüchtigen Eisenverbindung im Wassergas und über die Erforschung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung. Auch der Einwirkung des Wassergases auf andere Metalle werden wir unsere Aufmerksamkeit zuwenden.

614. Christian Göttig: Ueber einen isomeren Dichlorhydrinester der Metaoxybenzoësäure.

(Eingegangen am 28. November.)

Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine concentrirte Lösung der Metaoxybenzoësäure in Glycerin entsteht neben dem kürzlich²⁾ beschriebenen Metaoxybenzoësäure- β -dichlorhydrinester eine bräunliche, fettartige Substanz, deren Menge mit steigender Einwirkungstemperatur wächst und welche in der Hauptsache aus einem in Alkohol, Aether und Benzol löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen, isomeren optisch inactiven Ester, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO \cdot OC_3H_5Cl_2 \end{array} \right.$, besteht.

¹⁾ L. Mond und F. Quincke, diese Berichte XXIV, 2248.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2741.

Derselbe wird durch Kochen mit Wasser löslich und geht aus diesem Lösungsmittel in die früher beschriebene nicht fettartige Modification über.

Zur Gewinnung dieses Esters wurde eine Lösung von Metaoxybenzoësäure in Glycerin bei relativ niedriger und auch bei hoher Temperatur mit Salzsäuregas gesättigt und das Mengenverhältniss der beiden obenerwähnten entstehenden Producte, welche sich leicht trennen lassen, festgestellt, wie folgt:

a) 5 g Metaoxybenzoësäure in 40 g Glycerin gelöst und bei 60 bis 65° C. 2 $\frac{1}{2}$ Stunde mit Salzsäuregas behandelt, lieferten nach längerem Stehen und Zusatz von Wasser:

2.9314 g des krystallisirten Esters,
6.2640 g des fettartigen Esters
 9.1954 g.

b) 5 g Metaoxybenzoësäure in derselben Weise bei 120 bis 140° C. behandelt, ergaben:

1.3617 g des krystallisirten Esters,
7.7691 g des fettartigen Esters
 9.0308 g.

Die fettartige Substanz wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether etc. behandelt, woraus sich zumeist warzenförmige bräunliche Aggregate abschieden, welche ihren Habitus auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren in der Regel nicht änderten.

Eine dreimal mit 100procentigem Alkohol umkrystallisirte, zwischen Fliesspapier abgepresste und im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Quantität der Substanz wurde untersucht.

Die von Hrn. Professor Neesen gütigst unternommene optische Prüfung ergab, dass diese, wie auch die früher beschriebene Substanz, optisch inactiv ist.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 76 und 79° C. Die Verbrennung, welche mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Silber, sowie die Chlorbestimmung, die nach der Methode von Carius ausgeführt wurde, ergaben nachstehende Resultate, welche mit der Zusammensetzung eines Dichlorhydrinesters der Metaoxybenzoësäure im Einklang stehen:

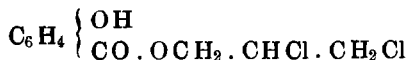
Berechnet		Gefunden			
für C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO \end{array} \right. . OC_3H_5Cl_2$	I.	II.	III.	IV.
C	120 48.30	48.5	48.43	48.09	— pCt.
H	10 4.01	4.4	4.31	4.53	— »
Cl	70.74 28.48	—	—	27.68	27.92 »
O	48	—	—	—	—
	<u>248.74</u> 100.00.				

Zur Feststellung der Constitution wurde der Ester durch Erhitzen mit Kalihydrat verseift, wobei ein chloroformähnlich riechender Körper, welcher sich als Epichlorhydrin erwies, frei wurde, während aus dem Rückstande, wie auch bei der früher beschriebenen isomeren Verbindung, durch Salzsäure nur verhältnissmässig sehr geringe Mengen der Metaoxybenzoësäure neben einer klebrigen Substanz gefällt wurden. — Diese Erscheinung dürfte dadurch zu erklären sein, dass sich die Metaoxybenzoësäure beim Erhitzen mit Kalihydrat theilweise zersetzt, und dass dieselbe leicht übersättigte wässrige Lösungen bildet.

Aus der Thatsache, dass bei der Verseifung Epichlorhydrin entsteht, folgt aber jedenfalls, dass der betreffende Körper ein Ester des Dichlorhydrins ist, doch lässt sich aus den Resultaten der Behandlung mit Kalihydrat noch nicht feststellen, ob ein Ester des α -Dichlorhydrins oder ein solcher des β -Dichlorhydrins vorliegt, weil beide Dichlorhydrine durch Kalilauge in Epichlorhydrin verwandelt werden.

Die Erscheinung, dass die fettartige Modification sich, wie aus den oben angegebenen Versuchen hervorgeht, in weit grösserer Menge bildet, als die früher beschriebene und dass letztere mit Wahrscheinlichkeit als eine β -Verbindung bezeichnet werden konnte, würden zu dem Schlusse führen, dass die in Rede stehende fettartige Substanz ein Ester des α -Dichlorhydrins sei, wenn nicht die ausserordentlich leichte Ueberführbarkeit der fettartigen Modification in die nicht fettartige der Wahrscheinlichkeit einer noch näheren Verwandtschaft dieser beiden Verbindungen Raum gäbe.

Obwohl die betreffenden Substanzen sich als optisch inactiv erwiesen, ist dennoch nach den Mittheilungen von Tiemann¹⁾ über die bei der Reduction aromatischer Aldehyde entstehenden isomeren Hydrobenzoïne anzunehmen, dass bei beiden Verbindungen der Metaoxybenzoësäurerest an das chlorfreie Kohlenstoffatom des β -Dichlorhydrins angekettet ist, so dass das mittlere Kohlenstoffatom des Dichlorhydrins seine Valenzen durch vier verschiedene Bindungen gesättigt hätte, wodurch dann die Möglichkeit einer sogenannten stereochemischen Isomerie gegeben wäre. Hiernach würde beiden Körpern die Constitutionsformel:



zukommen, so dass für den in dieser Mittheilung zu beschreibenden neuen Ester die Bezeichnung Metaoxybenzoësäure-iso- β -dichlorhydrin-ester am Platze sein dürfte. Ob die beiden bisher bekannten Dichlorhydrine in demselben Isomerieverhältniss stehen, habe ich noch nicht ermitteln können.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3169.

Die Entstehung dieses Esters erklärt sich, wie diejenige der früher beschriebenen, wahrscheinlich durch Einwirkung des β -Dichlorhydrins auf Metaoxybenzoësäure oder deren Chlorid, doch ist nach analogen Vorgängen ¹⁾ die Bildung desselben aus einem Monochlorhydrin und Metaoxybenzoësäurechlorid unter Umlagerung eines Chloratoms und Abspaltung von Wasser nicht ausgeschlossen.

Der Metaoxybenzoësäure-iso- β -dichlorhydrinester ist eine fettartige, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Wasser kaum lösliche Substanz, welche aus Alkohol und Aether in warzenförmigen Aggregaten, unter Umständen aber auch in nadelförmigen Gebilden krystallisirt.

Durch Erwärmen mit Alkalien wird er in metaoxybenzoësaures Alkali und Epichlorhydrin unter theilweiser Zersetzung des ersteren Körpers, durch Kochen mit Wasser unter vorheriger Auflösung in die nicht fettartige früher beschriebene Modification übergeführt.

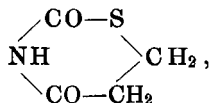
Berlin, den 28. November 1891.

615. N. A. Langlet: Ueber die Einwirkung von β -Jodpropionsäure auf Xanthogenamid.

(Eingegangen am 28. November.)

Versuche, einen dem Thiohydantoïn entsprechenden sechsgliedrigen Lactylthioharnstoff darzustellen, sind von Andreasch ²⁾ mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Er erhielt zwar sehr leicht durch Einwirkung von β -Jodpropionsäure auf Thioharnstoff die Imidocarbamin- β -thiomilchsäure, doch gelang es ihm nicht, durch Wasserabspaltung die gesuchte Thiohydantoïnverbindung zu erhalten.

Da ich durch Versuche gefunden habe, dass die Sinapanessigsäure aus Xanthogenamid und Monobromessigsäure äusserst leicht entsteht, habe ich auf dieselbe Weise Sinapanpropionsäure,



aus β -Jodpropionsäure und Xanthogenamid darzustellen gesucht. Diese ist ja ein sechsgliedriges Thiohydantoïn, in welchem eine Imidogruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht ist.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3], 25, 433 ff.

²⁾ Monatshefte f. Ch. VI, 832.