

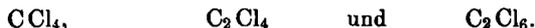
577. Victor Meyer: Ueber die Entstehung von Dicarboniden aus Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur.

(Eingegangen am 10. November.)

Seit Kolbe's berühmter Synthese der Trichloressigsäure aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor ist bekannt, dass der Chlorkohlenstoff CCl_4 in der Glühhitze in C_2Cl_4 und C_2Cl_6 übergeht und dass man also Schwefelkohlenstoff in Dicarbonide verwandeln kann. Dass dies aber auch durch Reactionen bei niederer Temperatur geschehen kann, ist meines Wissens bisher nicht bekannt geworden. Die folgende Mittheilung dürfte daher nicht ohne Interesse sein:

In der Fabrik der HHrn. Müller & Dubois in Rheinau bei Mannheim wird Tetrachlorkohlenstoff im grossen Maassstabe durch Chloriren von Schwefelkohlenstoff dargestellt. Nach gefälliger Mittheilung der genannten Herren findet die Chlorirung bei $20-40^\circ \text{C}$. statt. Sie dauert mehrere Tage und ihr Ende ist erreicht, wenn die Masse sich durch Bildung von S_2Cl_2 intensiv färbt. Alsdann wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt und darauf der gebildete Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt, wobei im Rückstande Chlorschwefel bleibt.

Beim Rectificiren des so erhaltenen Tetrachlorkohlenstoffs fällt ein höher siedendes Oel ab, welches mir von den HHrn. Müller und Dubois übersandt wurde und welches ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Chr. Hartmann untersucht habe. Beim Fractioniren spaltete es sich in



Der letztere Körper krystallisirte sogleich und konnte ohne weiteres rein erhalten werden. C_2Cl_4 wurde an seinem Siedepunkte erkannt und dadurch identificirt, dass man es mit Chlorgas im Sonnenlicht behandelte, wobei es zu Krystallen von C_2Cl_6 erstarrte.

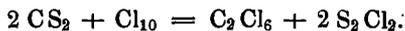
Hiernach scheint es, dass beim Chloriren von Schwefelkohlenstoff eine eigenthümliche Kohlenstoffsynthese schon bei niederer Temperatur stattfindet. Es war indessen daran zu denken, dass der benutzte Schwefelkohlenstoff Beimengungen enthalte, welchen die Dicarbonide entstammen. Auf meine Bitte übersandten mir die HHrn. Müller und Dubois eine Probe des zur Chlorirung verwandten Schwefelkohlenstoffes, welchen ich untersucht habe.

2 kg desselben gingen vollständig scharf bei 46°C . über und hinterliessen nur einen Rückstand von 0.2 g fester Substanz — wesentlich aus Schwefel bestehend! Dieser technische Schwefelkohlenstoff kann also als ganz besonders rein bezeichnet werden.

Immerhin ist natürlich durch diesen Versuch nicht ausgeschlossen, dass kleine Mengen einer flüchtigen C_2 -Verbindung in dem Schwefelkohlenstoff vorhanden seien, welche sich durch Destillation nicht

nachweisen lassen, doch ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme sehr gering.

Vielmehr ist anzunehmen, dass beim Chloriren ein kleiner Theil des Schwefelkohlenstoffs nach den Gleichungen verändert wird:



Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

578. Joh. Pinnow: Ueber Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 1. November.)

Durch Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan hat M. Uibrig¹⁾ *p*-Nitrodimethylanilin erhalten und in der Lösung neben unveränderter Base ein Mononitroproduct (Schmp. 87—88°), einen Nitronitrosokörper (Schmp. 58°) und einen Nitrosokörper nachgewiesen (Schmp. 102°). Das Auftreten des Nitrokörpers kann ich bestätigen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 68.23, H 7.03, N 14.05

Gef. » » 67.79, » 7.10, » 14.21.

Die Nitroverbindung konnte ich nicht isoliren; der Nitronitrosokörper (58°) ist hingegen, wie man beim langsamen Eintrocknen seiner alkoholischen Lösung erkennt, ein Gemenge von orangefarbenen lanzettenförmigen Blättchen und feinen rothen Nadeln, welch Letztere mit dem gleich zu beschreibenden Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan identisch sind.

Löst man das Mononitroproduct in Salzsäure von 20 pCt. und fügt auf 1 Mol. Base 3 Mol. Natriumnitrit hinzu, so fällt nach dem Abfiltriren und Ausäthern von Harzmassen durch Soda ein rother, schmieriger Körper aus, der in Berührung mit Alkohol fest wird und aus diesem, besser aus Eisessig, in feinen rothen Nadeln (Schmp. 123—24°) erhalten wird. Dieselben lösen sich in verdünnten Säuren farblos auf und werden bereits durch viel Wasser wieder abgeschieden. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig, mässig in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 59.30, H 5.81, N 16.28

Gef. » » 58.82, » 5.99, » 16.60.

¹⁾ M. Uibrig, Inaug.-Diss. Berlin, Oct. 1892.