

Nitrobenzol bei Wasserbadtemperatur gelöst und auf Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht wurde; es zeigte den bekannten Schmelzpunkt 228°.

Dass ein Tetraacetat des Salizil- α -Osazons vorlag, zeigte die Acetylbestimmung, die 28.0 pCt. Acetyl ergab, während sich 29.2 pCt. für ein Tetraacetat, 23.5 pCt. für ein Triacetat berechnen. Im Einklange damit steht das Ergebniss der Analyse:

0.1280 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 755 mm).

C₃₄H₃₀N₄O₆. Ber. N 9.5. Gef. N 9.6.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

584. Heinrich Biltz: Zur Kenntniss des Aethylenchlorids und Aethylidenchlorids.

(Eingegangen am 14. October 1902.)

Der Gedanke, aus Aethylidenchlorid, CH₃.CHCl₂, Chlor abzuspalten und unter Zusammenlagerung zweier Reste zum Butylen, CH₃.CH:CH.CH₃, zu gelangen, liegt nahe. Entsprechende Versuche hat schon Tollens¹⁾ angestellt; er liess in einem geschlossenen Rohr bei 180—200° Natrium auf Aethylidenchlorid einwirken. Dabei ging eine weitgehende Zersetzung des Aethylidenchlorids vor sich, als deren Producte Aethylen, Acetylen, Aethan, Wasserstoff und ein wenig Monochloräthylen nachgewiesen werden konnten.

Es war zu versuchen, die bei der Tollens'schen Versuchsanordnung längere Zeit hindurch während Einwirkung des chlorabspaltenden Metalles auf die primären Zersetzungsproducte und deren dadurch bedingte weitere Umwandlung zu vermeiden, indem man das Aethylidenchlorid über ein erhitztes Metall destillirte. Aber auch hierbei bildete sich kein Butylen. Als Aethylidenchlorid über glühendes Silber destillirt wurde, spaltete sich eine Molekel Chlorwasserstoff ab, und es entstand als einziges gasförmiges Reactionsproduct Monochloräthylen, von dem Tollens bei seinen Versuchen nur Spuren erhalten hatte.

Eine nähere Untersuchung zeigte, dass Aethylidenchlorid und ebenso Aethylenchlorid bei Rothgluth eine Spaltung in gleich viel Molekeln Monochloräthylen und Chlorwasserstoff erfahren. Wenn man den Dampf eines der genannten Chloride durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes, auf schwache Rothgluth erhitztes Glasrohr leitet und aus dem erhaltenen

¹⁾ B. Tollens, Ann. d. Chem. 137, 311 [1866].

Gemische den Chlorwasserstoff, sowie kleine Mengen theeriger Bestandtheile absorbiert, erhält man in reichlicher Ausbeute Monochloräthylen. Die Spaltung verläuft glatt und bequem; auf jeden Fall stellt sie eine viel schneller zum Ziele führende Darstellungsmethode für Monochloräthylen dar, als die Methode von Wurtz und Frapolli¹⁾, nach der eine Mischung von Aethylidenchlorid und alkoholischer Natriumhydroxydlösung einige Tage stehen bleibt und dann erhitzt wird, wobei das gebildete Monochloräthylen übergeht, und ebenfalls schneller als die Regnault'sche²⁾ Methode, die, in ähnlicher Weise vorgehend, statt des Aethylidenchlorids das billigere Aethylenchlorid auf alkoholische Kaliumhydroxydlösung einwirken lässt. Beide Darstellungsweisen finden ihre Erklärung in der von mir nachgewiesenen leichten Spaltbarkeit der genannten Dichloraethane in Monochloräthylen und Chlorwasserstoff.

Zur Darstellung von Monochloräthylen wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungssofen ein Brennrohr, das mit erbsen- bis bohnen-grossen Stücken Bimstein gefüllt war, auf dunkle Rothgluth erhitzt. Das eine Ende des Rohres war etwas verjüngt und leicht abwärts gebogen. Hier war mit einem Korken ein Rundkölbchen von etwa 100 ccm Inhalt angesetzt, in welchem 50 g Aethylidenchlorid oder Aethylenchlorid durch eine kleine Flamme zu schwachem Sieden erhitzt wurden. Die das andere Ende des Brennrohres verlassenden Gase wurden durch zwei doppelhalsige Flaschen mit Wasser (300 ccm und 150 ccm) geleitet, deren Erstere mit Eiswasser von aussen gekühlt war. Alsdann passirten die Gase ein mit Watte gefülltes U-Rohr, ein Calciumchloridrohr und eine kleine, mit Eis gekühlte, leere Waschflasche, in der sich stets noch ein wenig öliges Destillat condensirte. Wenn die Temperatur im Brennsofen zu niedrig war, verdichtete sich in dem Wasser der ersten Waschflasche unverändert übergegangenes Dichloräthan; bei richtig geleiteter Operation sammelten sich in ihr nur einige halb feste, braune Flöckchen, die sich an den Wänden festsetzten, an. Bei Hellrothgluth konnte im Destillate Naphtalin nachgewiesen werden; auch schien sich etwas Aethylen und Acetylen zu bilden, die beim Operiren bei Dunkelrothgluth vollständig fehlen.

In dem Waschwasser der zweihalsigen Waschflasche wurde der entstandene Chlorwasserstoff titrimetrisch bestimmt; es wurden bei zahlreichen Versuchen 18—21 g Chlorwasserstoff gefunden, entstanden aus je 50 g Dichloräthan; für die Abspaltung einer Molekel Chlorwasserstoff berechnen sich 18.5 g Chlorwasserstoff. Der meist beobachtete, kleine Ueberschuss rührte von einer geringen weitergehen-

¹⁾ A. Wurtz und Frapolli, Ann. d. Chem. 108, 223 [1858]

²⁾ V. Regnault, Ann. d. Chem. 14, 28 [1835].

den Zersetzung her, die sich auch in dem Entstehen eines äusserst dünnen Kohlenstoffüberzuges der Bimssteinstücke und der Rohrwandung bemerkbar machte.

Das Monochloräthylen wurde theils mit Brom, theils mit Chlor verbunden.

1-Chlor-1.2-dibro-mäthan.

Monochloräthylen wird von Brom etwa ebenso leicht wie Aethylen oder Acetylen aufgenommen. Das aus 50 g Dichloräthan gewonnene Monochloräthylen wurde in zwei kleine, mit Eiswasser gekühlte Waschflaschen geleitet, deren erste 70 g Brom, die zweite 10 g Brom enthielt. In diesen beiden Flaschen wurde selbst ein lebhafter Gasstrom vollständig absorbiert, sodass der Versuch nur 25—30 Minuten in Anspruch nahm. Der Inhalt beider Flaschen wurde gemischt und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit gelöste, aber noch nicht an Brom angelagerte Antheile Monochloräthylen gebunden wurden. Dann wurde mit Natriumhydroxydlösung gewaschen, das 95—100 g betragende Rohproduct getrocknet und mit einem kleinen Fractionirungsapparat, der eine 10 cm hohe Schicht grober Glassplitter enthielt, destillirt. Es wurden etwa 80 g reines 1-Chlor-1.2-dibromäthan gewonnen, das constant bei 162.5—163° siedete.

0.5959 g Sbst.: 0.2191 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.5884 g Sbst.: 0.2346 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.3030 g Sbst.: 0.7044 g AgCl + AgBr = 0.5834 g AgCl.

C₂H₃Br₂Cl. Ber. C 11.0, H 1.4, Br 71.9, Cl 15.9.
Gef. » 11.1, 10.5, » 1.3, 1.4, » 71.7, » 15.8.

In 19.05 g Benzol gaben Sbst.: 0.0994, 0.2806, 0.4530.

Depression: 0.119°, 0.340°, 0.549°.

Molekelgewicht: 219, 217, 217.

C₂H₃Br₂Cl. Ber. 222.

Dieses 1-Chlor-1.2-dibromäthan ist zuerst von H. Müller¹⁾ dargestellt und von Staedel¹⁾ näher untersucht worden.

1.1.2-Trichlor-äthan.

Monochloräthylen an Chlor anzulagern, bietet viel grössere Schwierigkeiten als die Anlagerung an Brom. Entsprechend der geringeren Concentration des gasförmigen Chlors dem flüssigen Brom gegenüber verlangsamt sich die Addition, sodass es zweckmässig ist, stark zu kühlen, damit sich in dem schon entstandenen Trichloräthan das jeweilig im Ueberschusse vorhandene Gas löse. Noch störender ist aber die ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit des Chlors auf Trichloräthan, das von ihm schon unterhalb 0° unter Chlorwasser-

¹⁾ H. Müller, Ann. d. Chem. Suppl. 3, 287 [1864, 1865]; W. Staedel und J. Denzel, Ann. d. Chem. 195, 196 [1879].

stoffentwicklung substituiert wird. Wenn ein Ueberschuss von Chlor verwandt wird, wie es zweckmässig ist, um alles Monochloräthylen zu binden, bilden sich höhere Substitutionsderivate bis zum Hexachloräthan hinauf. Als Beispiel sei erwähnt, dass von 55 g Chlorirungsproduct, die aus 50 g Dichloräthan gewonnen waren, nur etwa 30 g aus Trichloräthan bestanden, während 25 g höher siedeten.

Am vortheilhaftesten erschien es, Monochloräthylen und eine unzureichende Menge Chlor (aus einer Stahlflasche) in ein System einiger kleiner, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlter Waschflaschen zu leiten, in denen sich zusammen etwa 50 g Chloroform befanden. Von diesem werden das Trichloräthan und das überschüssige Monochloräthylen leicht aufgenommen. Nach Beendigung der Monochloräthylen-Darstellung wurde in die Chloroformlösung so lange Chlor eingeleitet, bis die Gelbfärbung eben bestehen blieb; dann wurde sofort mit Natriumhydroxydlösung, darauf mit Wasser durchgeschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Durch zweimaliges Fractioniren durch eine 10 cm hohe Glassplitterschicht wurde reines 1.1.2-Trichloräthan erhalten, das bei $113\frac{1}{2}$ — $114\frac{1}{2}^{\circ}$ (756 mm Druck) siedete.

0.1967 g Sbst.: 0.6360 g AgCl.

$C_2H_3Cl_3$. Ber. Cl 79.7, Gef. Cl 79.9.

1-Chlor-1-brom-äthylen.

Das bei den Versuchen gewonnene 1-Chlor-1.2-dibromäthan wurde zum Theil in 1-Chlor-1-bromäthylen übergeführt. 57 g wurden in dem gleichen Gewicht Alkohol gelöst und die Lösung, mit Ammoniakgas gesättigt, einen Tag stehen gelassen. Dann wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel sofort abgelassen, durch Schütteln mit Calciumchlorid schnell getrocknet und alsbald destillirt. Es siedete constant bei 61 — 62° (Th. i. D.; 772 mm Druck). Reinausbeute $21\frac{1}{2}$ g. Das Destillat trübte sich schon während der Destillation, indem es sich zu dem schon beschriebenen Polymeren zusammenlagerte. Auch konnte die Beobachtung von Denzel¹⁾ bestätigt werden, dass sich das reine 1.1-Chlorbromäthylen nur zum Theile polymerisirt. Ausserdem ging gleichzeitig Oxydation²⁾ durch den Luftsauerstoff in geringem Maasse vor sich, wodurch die Flüssigkeit den ausserordentlich stechenden Geruch von Chloracetylbromid und Bromacetylchlorid annahm.

Nach 8 Tagen wurde das ausgeschiedene Polymerisationsproduct abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; nur in siedendem Nitro-

¹⁾ H. Müller, Ann. d. Chem. Suppl. 3, 287 (1864/1865). J. Denzel, Ann. d. Chem. 195, 206 (1879).

²⁾ E. Demole und H. Dürr, diese Berichte 11, 1304 (1878).

benzol löste es sich etwas — allerdings nicht ganz ohne Zersetzung —; ferner löste es sich etwas in geschmolzenem Naphtalin.

0.1574 g Sbst.: 0.0995 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 0.2255 g Sbst.: 0.5233 g AgCl + AgBr = 0.4524 g AgCl. — 0.2083 g Sbst.: 0.4862 g AgCl + AgBr = 0.4201 g AgCl.

(C₂H₂ClBr). Ber. C 17.0, H 1.4, Cl 25.1, Br 56.5.

Gef. » 16.5, » 2.0, » 24.5, 25.2, » 56.5, 57.0.

Eine kryoskopische Molekelgewichtsbestimmung, durch die eine wesentliche Aufklärung dieser Polymeren zu erhoffen war, misslang, weil das in geschmolzenem Naphtalin zwar ausreichend lösliche Chlorbromäthylen sich nahe dem Erstarrungspunkte des Naphtalins schon auszuscheiden begann und nach einigen Erstarrungspunktsbestimmungen sich vollständig ausgeschieden hatte.

Bei einem Theile dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Maué bestens unterstützt worden.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

585. H. Kiliani und H. Naegell: Ueber Meta- und Para-Saccharin.

[Mittheilung aus der medicin. Abthlg. des Universitätslaborat. Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 16. October 1902.)

Meta- und Para-Saccharin entstehen neben einander bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf *d*-Galactose¹⁾; die Constitution beider Verbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Das Meta-Saccharin, welches zuerst aus Milbzucker gewonnen wurde, enthält eine normale Kohlenstoff-Kette, ferner ein endständiges CH₂.OH und ist ein γ -Lacton²⁾; fraglich blieb dagegen bisher noch die Stellung der CH₂-Gruppe im Molekül der entsprechenden Säure:

I. CH₂(OH).CH₂.CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH

oder II. CH₂(OH).CH(OH).CH(OH).CH₂.CH(OH).COOH

oder III. CH₂(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH₂.COOH.

Eine theilweise Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten war mittels der Abbau-Methode zu erhoffen, welche inzwischen Ruff ausgearbeitet und in erfolgreicher Weise angewendet hat³⁾. Die Verbindung III müsste, wenn sie überhaupt von Hydroperoxyd angegriffen

¹⁾ Kiliani und Sanda. diese Berichte 26, 1649 [1893].

²⁾ Kiliani, diese Berichte 18, 642 [1885].

³⁾ Diese Berichte 31, 1573 [1898]. S. besonders auch diese Berichte 35, 2360 [1902].