

Fehler, gegen den der durch das Ausziehen mit 1-proc. Salzsäure entstehende absolut nicht in Betracht kommt. Auch lässt sich dieser durch das Ausziehen mit Salzsäure entstehende Fehler noch bedeutend dadurch verringern, dass man nur eine Erwärmung von 10 Minuten vornimmt, die vollkommen zur Lösung der schädlichen Stärke genügt. Die mit Phloroglucin bestimmten Werthe liegen noch höher, und die Grösse des Fehlers ist eine noch viel bedeutendere.

Es folgt hieraus unbedingt die Nothwendigkeit einer vorherigen Trennung von Hexosen und Pentosen, was für Vegetabilien, die sich ähnlich verhalten wie Pfeffer auf obige Weise geschieht und auch absolut keine Schwierigkeit bietet. Im Interesse der Schnelligkeit und Ausführbarkeit der Arbeit ist entschieden ein Ausziehen mit verdünnter Salzsäure dem mit Wasser vorzuziehen. Man darf natürlich nicht die Furfurolprocente auf das Restproduct von der Extraction beziehen, sondern muss dieselben auf die ursprüngliche Substanz umrechnen; denn je schneller gearbeitet wird, um so mehr oder weniger Rückstand erhält man nach dem Ausziehen.

Die Beständigkeit der Barbitursäurefurfurolverbindung, die Möglichkeit, schon aus dem Aussehen derselben sich von ihrer Reinheit zu überzeugen, und der Umstand, dass die Säure ausschliesslich Furfurol fällt, dürften eine Anwendung der Methode empfehlenswerth erscheinen lassen, besonders auch deswegen, weil man bei Verwendung von Barbitursäure keine störenden Nebenreactionen zu fürchten hat, wie bei der Fällung mit Phloroglucin.

239. A. Eibner: Ueber Verdrängung von Brom durch Chlor im Benzolkern.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. April 1903.)

Jodbenzol vermag bekanntlich, bei gewöhnlicher Temperatur zwei Atome Chlor unter Bildung von Phenyljodidchlorid aufzunehmen. Diese Reaction scheint kein Analogon zu besitzen. Als ich vor einiger Zeit Chlorgas in Brombenzol unter gleichen Bedingungen einleitete, beobachtete ich eine von jener völlig verschiedene Erscheinung, die vielleicht einiges Interesse beanspruchen darf. Nach etwa 24-stündigem Stehen im halbdunklen Raume hatte sich die anfangs nur schwach gelbgrüne Flüssigkeit von ausgedehntem Brom tiefbraun gefärbt. Das Brom war also durch das Chlor verdrängt worden. Die Reaction wird durch directe Belichtung und Feuchtigkeit begünstigt. Es wird

durch Versuche festzustellen sein, ob beide Factoren gesondert wirken oder nicht. Das ausgeschiedene Brom wurde jeweils mit Alkali weggenommen und nach dem Waschen mit Wasser in das feuchte Brombenzol neuerdings Chlor eingeleitet. Nach siebenmaliger Wiederholung des Sättigens mit dem Gase schied eine ursprünglich 75 g betragende Menge Brombenzol beim Belichten kein Brom mehr ab. Das Product wurde nach Entfernen des überschüssigen Chlors und Trocknen fractionirt destillirt. Es wurden folgende Fractionen erhalten: I. Von 128—145° = 22 g. II. Von 145—165° = 8 g. Bei 165° begann die anfangs farblose Flüssigkeit unter Abscheiden von Brom braun zu werden und gab bald darauf dicke Wolken von Bromwasserstoff ab. III. Von 165—210° = 10 g. IV. Von 210—260° = 17.2 g. Fraction IV und der im Kolben gebliebene Rest erstarrten sofort. Aus Fraction I wurden durch nochmalige Destillation 15 g reines Monochlorbenzol vom Sdp. 130—133° erhalten. (Proben auf Brom versagten, und das Halogensilber war in Ammoniak leicht löslich.)

0.3184 g Sbst.: 0.4072 g AgCl.

C_6H_5Cl . Ber. Cl 31.5. Gef. Cl 31.85

Der im Destillirgefäße verbleibende Rückstand der Fraction I sowie Fraction II erstarrten nach einiger Zeit zu dünnen, farblosen Blättern. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 53°. Auch diese Substanz enthält nur Chlor und ist wahrscheinlich *p*-Dichlorbenzol. Fraction III enthält Gemische von Chlor- und Brom-Benzolen. Die festen Antheile der Fraction IV sind in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisiren daraus in langen, dünnen Prismen vom Schmp. 137°. Die Substanz enthält noch geringe Mengen Brom und ist wahrscheinlich ein Tetrachlorbenzol. Die genaue Untersuchung dieser Verbindungen wird erfolgen; ebenso suche ich in den Mechanismus dieser Reaction Einblick zu gewinnen. Dass hier u. a. die intermediäre Bildung von Chloradditionsproducten in Frage kommt, erscheint zweifellos, und zwar nicht solcher, welche das Chlor an Brom gebunden enthalten¹⁾. Hieraus erklärt sich die Bildung der erwähnten hochchlorirten Substitutionsproducte, die erst bei der Destillation des Gemenges stattfindet. Das Chlorbenzol und *p*-Dichlorbenzol dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet, und ihre Entstehung scheint auf directer Verdrängung des Broms, vielleicht unter vorheriger Addition von Chlor an dasselbe, zu beruhen. Eine derartig leichte Elimination von Halogen im Benzolkern ist, abgesehen von jenen Fällen, in welchen die Festigkeit seiner Bindung durch die Nähe anderer Gruppen gelockert

¹⁾ Nach Jungfleisch bilden sich beim Einleiten von Chlor in Chlorbenzol: $C_6H_5Cl.Cl_2$, $C_6H_5Cl.Cl_4$, $C_6H_5Cl.Cl_6$ und $C_6H_5Cl.Cl_8$ (?). Jahresber. 1868, 355.

wird, bisher nur bei der Einwirkung von basischen Verbindungen, wie Piperidin¹⁾ und Dimethylamin bzw. Dimethylanilin²⁾, bekannt geworden. Ausserdem ist die hier ermittelte Thatsache, dass Chlor nicht allein bei der sogenannten »Perchlorirung«, d. h. bei Anwesenheit der stärksten Ueberträger, andere Substituenten verdrängt, interessant, und endlich scheint der Umstand, dass Chlor im Stande ist, im Benzolkern wohl Brom, nicht aber Jod zu verdrängen, weitere Ausblicke zu gewähren.

240. Rudolf Schenck und F. Zimmermann: Ueber die Spaltung des Kohlenoxyds und das Hochofengleichgewicht.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 4. April 1903.)

Die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd ist von den französischen Chemikern³⁾ des Oefteren zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Zuletzt hat sich Hr. Boudouard⁴⁾ in einer Reihe von Abhandlungen mit dieser interessanten Frage beschäftigt.

Er hat gezeigt, in welcher Weise die reversible Reaction



bzw. das Gleichgewicht zwischen Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenstoff von Temperatur und Gasconcentration abhängig ist, und hat Angaben über die Bedingungen gemacht, unter denen die Spaltung des Kohlenmonoxyds besonders schnell erfolgen soll. Die Gegenwart der Oxyde von Eisen, Nickel und Kobalt soll die Reaction begünstigen. Diese Angaben stehen im Widerspruch mit denen anderer Beobachter, welche fanden, dass die Metalle die Reaction herbeiführen.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte 21, 2279 [1888].

²⁾ Menshutkin, Compt. rend. 98, II, 478.

³⁾ Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 59, 873; 60, 317; Stammer, Pogg. Ann. 81, 136 [1851]; Caron, Compt. rend. 52, 1190; Lowthian Bell, Journ. of the Chem. Soc. [2] 7, 203; Schlagdenhauffen und Pagel, Compt. rend. 128, 311; Berthelot, Compt. rend. 112, 394; Ann. Chim. Phys. [6] 24, 126; Grüner, Compt. rend. 73, 28; 74, 226; Guntz, Bull. Soc. Chim. 7, 275, 278 [1892].

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. 21, 463, 712; 23, 140; 25, 228; Ann. Chim. Phys. [7] 24, 5–85 [1902].