

1930. Biltz, H. und Biltz, W. Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie. Leipzig 1907.
 1931. Landauer, J. Die Lötrohranalyse. Berlin 1908.
 1932. Goppelsroeder, F. Neue Capillar- und capillaranalytische Untersuchungen. Basel 1907.

Der Vorsitzende:
 S. Gabriel.

Der Schriftführer:
 C. Schotten.

Mitteilungen.

669. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. II¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Elektrosynthesen²⁾ habe ich in Gemeinschaft mit H. Jowitschitsch bereits vor 10 Jahren mittels der stillen elektrischen Entladung ausgeführt; ich bin jedoch erst jetzt imstande, sie fortzusetzen. Meine neuen Beobachtungen auf diesem Gebiete erlaube ich mir, hier mitzuteilen.

Auch jetzt habe ich mich desselben Berthelotschen Elektrisators bedient, den ich früher bei meinem ersten Versuche benutzt hatte. An diesem Apparate habe ich nur zwei Abänderungen getroffen, nämlich: an dem Zuleitungsrohr habe ich einen Hahn angebracht, damit ich die Gase im Apparat hermetisch abschließen konnte; und dann habe ich das Ableitungsrohr nach unten gebogen, damit ich mit ihm, wenn es in das Quecksilber eingetaucht ist, wie mit einem Manometer den Druck der Gase im Apparat messen kann. Auf diese Weise bin ich imstande gewesen, die Geschwindigkeit der Reaktionen zu schätzen, soweit sie mit Kondensation verbunden sind.

Wenn ich diese Reaktion bei einer höheren Temperatur ausführen wollte, habe ich den Apparat mit warmer Leitungssäure angefüllt. Oder, wenn eine stärkere Erhitzung notwendig war, habe ich den Zylinder, in dem der Elektrisator steht, mit einem Kautschukschlauch umwickelt und durch diesen Wasserdampf geleitet.

Den elektrischen Strom für meine Versuche habe ich der städtischen Leitung entnommen; ich habe ihn aber durch einen Rheostaten

¹⁾ Auszug aus der Mitteilung der serbischen Akademie der Wissenschaften.

²⁾ Diese Berichte 80, 135 [1897]. »Glas« serb. Acad. 54, 219 [1897].

auf die notwendige Stärke reduziert und durch einen Induktor von 200 mm maximaler Funkenlänge induziert. Den Strom darf man mit dem Rheostaten nur soweit verstärken, daß der Elektrisator eben gleichmäßig beleuchtet wird, aber man muß vermeiden, daß durch ihn gelbe Funken springen, da diese durch ihre Temperatur auch zersetzend wirken. Der Widerstand meines Elektrisators ist in verschiedenen Fällen verschieden gewesen, aber er entspricht 4—6 cm langen Funken meines Induktors.

Für die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung ist es charakteristisch, daß sie bei organischen Verbindungen durch Polymerisation oder Kondensation die Synthesen von Substanzen mit sehr hohen Molekulargewichten vermitteln kann, welche wahrscheinlich cyclisch zusammengesetzt sind.

Wegen ihrer hohen Molekulargewichte sind die auf dem Wege der Elektrosynthese erhaltenen organischen Produkte gewöhnlich entweder fest und unlöslich oder ölig und undestillierbar; deswegen ist ihre Reinigung sehr schwer. Um die Bildung dieser zu stark kondensierten Körper zu verhindern, ist es notwendig, die entstandenen Produkte schnell aus dem Elektrisator zu entfernen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich folgende elektrosynthetischen Versuche ausgeführt.

Versuche mit Schwefeldioxyd.

Schwefeldioxyd allein. Dieses Gas verkleinert sein Volumen, wenn es im Elektrisator der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt ist, ziemlich schnell unter Schwefelausscheidung und Schwefeltrioxydbildung:



Schwefeldioxyd und Wasserstoff. Diese beiden Gase verkleinern ihre Volumina im Elektrisator schnell unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser:



Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Auch diese beiden Gase reagieren sehr schnell aufeinander, wenn sie im Elektrisator der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, unter Schwefelausscheidung und Bildung von Wasser:



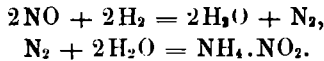
Versuche mit Stickoxyd.

Stickoxyd allein. Dieses Gas verkleinert sein Volumen im Elektrisator ziemlich schnell, indem es rote Farbe annimmt. Die Reaktion hat sich hauptsächlich in folgender Richtung vollzogen:

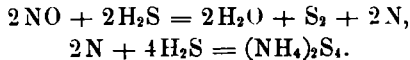


Stickoxyd und Wasserstoff. Das Gemisch dieser beiden Gase verkleinert sein Volumen im Elektrisator ebenfalls ziemlich schnell unter Wasserausscheidung. Dieses Wasser aber enthält Ammoniak und salpetrige Säure. Hier haben sich mithin zwei Reaktionen vollzogen: zuerst hat der Wasserstoff das Stickoxyd reduziert, und nachher haben sich das dabei gebildete Wasser und der entstandene Stickstoff zu Ammoniumnitrit vereinigt; diese letztere Reaktion ist bereits unter gleichen Bedingungen von Berthelot beobachtet worden.

Im vorliegenden Falle läßt sich der Reaktionsverlauf also folgendermaßen formulieren:



Stickoxyd und Schwefelwasserstoff. Auch bei diesen beiden Gasen findet eine rasche Verkleinerung ihrer Volumina im Elektrisator statt unter Schwefelausscheidung und Bildung einer gelbroten Flüssigkeit, welche Ammoniumsulfidgeruch hatte und basisch reagierte. Es hat sich also eine wäßrige Lösung von Ammoniumpoly-sulfid gebildet. Die Reaktion hat sich etwa in folgender Weise vollzogen:



Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff allein. Wenn Schwefelkohlenstoff in einem lauwarmen Elektrisator der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, scheidet sich an den Wänden des Apparates eine braune Masse aus, welche, wenn sie dick geworden ist, fast schwarz aussieht. Diese Kruste haftet aber fest am Glase, und es ist schwer, sie davon abzutrennen. Wenn man sie aber mit Äther befeuchtet und dann wieder trocknen läßt, so springt sie von selbst vom Glase ab. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln beinahe unlöslich, nur in warmer Kalilauge löst er sich; beim stärkeren Erhitzen zersetzt er sich in seine Bestandteile, indem sich Schwefel verflüchtigt und amorphe Kohle zurückbleibt. Außerdem entweicht etwas Schwefelkohlenstoff. Diese braune Masse ist nach der Analyse ein Polymeres des Schwefelkohlenstoffs: $[\text{CS}_2]_n$.

Ber. C 15.79, S 84.21.

Gef. » 16.01, » 84.40.

Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Wenn man Wasserstoff in den Elektrisator bringt, in welchem etwas Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, und den Apparat in Funktion

treten läßt, so scheidet sich eine braune, feste, unlösliche Masse von der Zusammensetzung $3\text{CS}_2 \cdot 2\text{H}$ ab. Dieselbe Verbindung entsteht auch dann, wenn man bei dieser Reaktion statt des Wasserstoffs Schwefelwasserstoff verwendet.

Ber. C 15.65, H 0.87, S 83.48.
Gef. > 16.04, 15.73, > 0.97, 0.89, > 83.25, 83.50.

Das Präparat, mit dem die zuerst angegebenen Analysen ausgeführt wurden, wurde mittels Wasserstoff und das zweite mittels Schwefelwasserstoff dargestellt.

In meiner ersten Arbeit habe ich angegeben, daß bei dieser Reaktion polymeres Kohlenstoffmonosulfid, $[\text{CS}]_n$, entsteht, weil ich damals das Produkt noch nicht analysiert hatte.

Auch Berthelot hat diese Reaktion beobachtet; er glaubte, daß dabei ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_4$ entsteht. Sein Produkt ist aber auch nicht analysiert worden¹⁾.

Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd. Wenn Kohlenoxyd in den in Gang befindlichen Elektrisator eingeführt wird, in welchem etwas Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, so scheidet sich eine feste, braune, unlösliche Masse von der Zusammensetzung $3\text{CS}_2 \cdot 2\text{CO}$ aus. In diesem Körper wurden 20.85 % Kohlenstoff gefunden, während die obige Formel 21.13 % verlangt.

Schwefelkohlenstoff und Äthylen. Aus diesen beiden Körpern scheidet sich im Elektrisator eine braungelbe, feste, unlösliche Masse von der Zusammensetzung $5\text{CS}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4$ ab.

Ber. C 24.74, H 1.84, S 73.42.
Gef. > 24.38, > 1.86, > 73.27.

Schwefelkohlenstoff und Acetylen. Auch hier scheidet sich im Elektrisator eine fast schwarze, feste, unlösliche Masse von der Zusammensetzung $3\text{CS}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2$ ab.

Ber. C 30.00, H 1.43, S 68.57.
Gef. > 29.82, 30.35, 29.93, > 1.80, 1.71, 1.70, > 68.42, 67.87.

Diese Analysen sind mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Versuche mit Acetylen.

Acetylen allein. Als ich gelegentlich meiner ersten Arbeit das Äthylen durch die stille elektrische Entladung kondensiert hatte, habe ich auch das Acetylen in den Kreis der Untersuchung gezogen und bereits damals gefunden, daß sich dieses Gas im Elektrisator schnell kondensiert, indem es sich anfangs in eine braune, dicke Flüssigkeit

¹⁾ Compt. rend. 129, 133 [1899].

und später in eine feste Masse verwandelt. Damals mußte ich jedoch wegen Annahme einer anderen Stellung diese Arbeit unterbrechen.

Durch die Elektrosynthese kondensiertes Acetylen besteht aus zwei Teilen; der eine Teil ist in Alkohol und Äther löslich und bleibt beim Verdunsten der Lösung als dickflüssige, wohlriechende Masse zurück; der zweite ist fest, in allen Lösungsmitteln unlöslich und hat einen brenzlichen Geruch. Der feste Teil ist gelbbraun im reflektierten und gelbrot in durchfallendem Licht. Der feste Teil ist in größerer Menge vorhanden. Beide Teile zersetzen sich beim Trocknen über 100° stürmisch unter Abgabe eines Teers und Zurücklassung von Kohle. Berthelot hat dies gleichfalls beobachtet, aber er hat sein Produkt nicht analysiert¹⁾. Sonst ist das kondensierte Acetylen sehr beständig, sogar in heißer, rauchender Salpetersäure ändert es sich nicht.

Mit den Analysen dieser Körper habe ich mich viel geplagt, da sie nicht auf hundert stimmen wollten. Alle meine Bemühungen, das Acetylen zuvor nach üblichen Methoden zu reinigen, sind nicht imstande gewesen, diese Abweichung der Analyse zu beseitigen. Verschiedene Präparate kondensierten Acetylens haben bei der Analyse folgende Werte gegeben:

Unlöslicher Teil.

C	86.66, 81.81, 83.88, 78.60 ²⁾ .
H	6.92, 6.60 , 6.83, 6.47.
Differenz bis 100%	6.42, 11.59, 9.29, 14.93.

Löslicher Teil (I).

C	74.06.
H	6.36.
Differenz bis 100%	19.58.

Löslicher Teil (II)

aus einem Versuch, bei dem der Abstand zwischen innerem und äußerem Rohr des Elektrisators größer war.

C	78.91.
H	8.48.
Differenz bis 100%	12.61.

In diesem Fall ist der lösliche Teil etwas reichlicher und dünnflüssiger als im ersten.

Diese Abweichung der Analysenzahlen habe ich nicht sofort erklären können. Zuerst habe ich an der Reinheit des Acetylens gezweifelt; aber dieses Bedenken habe ich schnell beseitigen können,

¹⁾ Compt. rend. **126**, 567 [1898].

²⁾ Analyse eines Präparates, bei dem das Acetylen neben Wasser kondensiert war.

weil auch die sorgfältigste Reinigung des Acetylens keinen Einfluß auf die Abweichung der Analysenergebnisse hatte. Es blieb noch die Möglichkeit, daß die zuzugewogene Luft diese Abweichung verursacht hätte. Frisch kondensiertes Acetylen habe ich deshalb schnell mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet; aber auch dieses Präparat zeigte bei der Analyse eine Differenz von 9.29%. Wenn dieses Präparat aber in einem trockenen Exsiccator aufbewahrt wurde, nahm es nach zwei Tagen noch um 4% an Gewicht zu, und in 26 Tagen hatte sich letzteres beinahe um 10% vergrößert. Mit dieser Gewichtszunahme war das Präparat fast gesättigt und nahm nunmehr nur noch sehr wenig zu. Da ich in diesem Präparat keinen Stickstoff nachweisen konnte, so ist es sicher, daß seine Gewichtszunahme an der Luft von einer Sauerstoffabsorption herrühren muß. Damit ist die Abweichung der Analyse erklärt. Auch Berthelot hatte diese Erscheinung beobachtet. Der flüssige Teil verwandelt sich beim Stehen in ein festes, durchsichtiges Harz.

Kondensiertes Acetylen besitzt die Eigenschaft, eine Emanation abzugeben, welche imstande ist, Kaliumjodid unter Jodausscheidung zu oxydieren, und welche auf die photographische Platte durch mehrere Aluminium- oder Goldblättchen eine reduzierende (entwickelnde) Wirkung ausüben kann. Um die Natur dieser Emanation festzustellen, war es notwendig, noch zu konstatieren, ob sie eine ionisierende Wirkung ausüben könne. Auf meine Bitte war Hr. Giesel so freundlich, diese Untersuchung vorzunehmen. Er teilte mir mit, daß er bei dem kondensierten Acetylen nicht eine Spur einer zerstreuenden Wirkung, also keine Ionisation der Luft, konstatieren konnte. Diese Emanation ist also keine radioaktive Emanation. Für diese Angabe bin ich Hrn. Giesel sehr dankbar. Die erwähnte Wirkung des kondensierten Acetylens ist also jedenfalls durch absorbierten Sauerstoff bedingt, welcher danach in einem labilen Zustand gebunden ist.

Wenn wir aus den Analysen des kondensierten Acetylens die analytische Differenz weglassen und diese Analysen nur auf das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff ausrechnen, dann erhalten wir:

Unlöslicher Teil.

$24\text{C}_2\text{H}_2 - \text{H}_2$. Ber. C 92.60, H 7.40.
Gef. > 92.61, 92.53, 92.47, 92.40, > 7.39, 7.47, 7.53, 7.60.

Löslicher Teil (I).

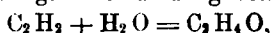
$24\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$. Ber. C 92.01, H 7.99.
Gef. > 92.10, • 7.90.

Löslicher Teil (II).

$4\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$. Ber. C 90.56, H 9.44.
Gef. > 90.32, > 9.68.

Der letzte Körper ist, wie wir später sehen werden, ein fünf-
faches Multipel dieser Formel.

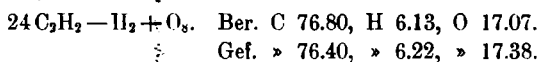
Endlich will ich noch erwähnen, daß Wasser keinen Einfluß auf
die Art der Kondensation des Acetylens hat. In einem trockenen,
ebenso wie in einem mit Wasser benetzten Elektrisator kondensiert
sich das Acetylen zu demselben Produkt. Nur findet bei Gegenwart
von Wasser noch eine Reaktion statt, indem sich ein Teil des Ace-
tylens mit Wasser vereinigt unter Bildung von Acetaldehyd,



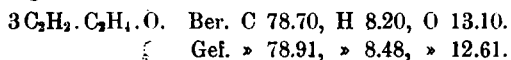
der sich dann weiter polymerisiert. Der gebildete Aldehyd bleibt im
Wasser gelöst, und diese Lösung gibt mit ammoniakalischer Silber-
nitratlösung eine starke Spiegelreaktion.

Ich will hier noch angeben, daß mit Sauerstoff gesättigtes kon-
densiertes Acetylen den Sauerstoff in atomaren Verhältnisse enthält.

Der feste, unlösliche Teil enthält:



Der flüssige, lösliche Teil enthält:



Nach der Siedepunkterhöhung hat der lösliche Teil ein Moleku-
largewicht 577, während die Formel $(3\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O})_5$ 610 verlangt.
Der freie Kohlenwasserstoff hat danach wohl folgende Zusammen-
setzung: $(3\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_5$.

Wie die Sauerstoffabsorption durch das kondensierte Acetylen zu
erklären ist, werde ich später mitteilen.

Acetylen und Wasserstoff. Ein Gemisch gleicher Volu-
mina dieser Gase kondensiert sich im Elektrisator ziemlich schnell zu
einer hellgelben Masse, welche aus einem dickflüssigen, in Äther lös-
lichen und wohlriechenden, und aus einem festen, unlöslichen und
brenzlich riechenden Teile zusammengesetzt ist. Der unlösliche Teil
bildet die Hauptmasse des Produktes. Beim Trocknen über 100° zer-
setzt sich dieser Körper stürmisch unter Ausscheidung einer dicken,
braunen, öligen Masse und Zurücklassung eines schwarzen Harzes,
das mit einer rußenden Flamme brennt. Verschiedene Präparate
dieser Körper haben bei der Analyse folgende Werte gegeben.

	Unlöslicher Teil	Löslicher Teil	
C	82.12	68.69	82.06
H	9.07	7.70	11.33
Differenz bis 100 . . .	8.81	23.61	6.61

Auch diese Körper zeigen eine analytische Abweichung, welche
durch Sauerstoffabsorption verursacht ist; auch sie haben die Eigen-

schaft, auf die photographische Platte zu wirken und Kaliumjodid zu oxydieren.

Bei der Berechnung des Verhältnisses C:H erhält man hier:

Unlöslicher Teil.

$2C_2H_2 \cdot C_2H_4$. Ber. C 90.0, H 10.0.
Gef. » 90.0, 89.9, » 10.0, 10.1.

Löslicher Teil.

$C_2H_2 \cdot 2C_2H_4$. Ber. C 87.8, H 12.2.
Gef. » 87.9, » 12.1.

Wir werden später sehen, daß das lösliche Kondensationsprodukt die molekulare Zusammensetzung $(C_2H_2 \cdot 2C_2H_4)_2$ hat, der unlösliche Teil besitzt einen höheren Wert.

Auch bei einem größeren Überschuß von Wasserstoff im Gemisch bildete sich wider Erwarten das flüssige, wasserstoffreichere Produkt nicht in größerem Maßstabe.

Acetylen und Methan. Wenn ein Gemisch gleicher Volumina dieser Gase der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird, bildet sich dasselbe Produkt, wie aus Acetylen und Wasserstoff, mit dem Unterschiede, daß bei Acetylen und Methan das lösliche Produkt das vorwiegende ist. Das unlösliche (I) und das lösliche (II) Produkt haben bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

C	I. 79.7, II. 79.7
H	8.7, 11.0
Differenz bis 100	11.6, 9.3.

Verhältnis C:H.

I. $2C_2H_2 \cdot C_2H_4$. Ber. C 90.0, H 10.0.
Gef. » 90.1, » 9.9.

II. $C_2H_2 \cdot 2C_2H_4$. Ber. C 87.8, H 12.2.
Gef. » 87.9, » 12.1.

Acetylen und Äthylen. Ein Gemisch gleicher Volumina dieser Gase kondensiert sich im Elektrisator sehr schnell; es bildet sich hauptsächlich eine rote, dicke, wohlriechende Flüssigkeit und in kleiner Menge eine gelbbraune, brenzlich riechende, feste Masse, welche sich beim Erhitzen stürmisch zersetzt. Der flüssige Teil ist in Äther leicht löslich und der feste Teil in allen Lösungsmitteln unlöslich; auf diese Weise habe ich sie voneinander getrennt. Der flüssige (I) und der feste (II) Teil haben bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

C	I. 71.22, II. 71.12.
H	8.87, 7.46.
Differenz bis 100	19.91, 21.42.

Verhältnis C:H.

I. $C_2H_2 \cdot C_2H_4$. Ber. C 88.92, H 11.08.

Gef. » 88.89, » 11.11.

II. $3C_2H_2 \cdot C_2H_4$. Ber. C 90.51, H 9.49.

Gef. » 90.55, » 9.45.

Acetylen und Schwefelwasserstoff. Ein Gemisch gleicher Volumina dieser Gase kondensiert sich im Elektrisator sehr schnell zu einer gelben, unangenehm riechenden Masse, welche aus einem weichen, in Äther und Schwefelkohlenstoff löslichen, und einem festen, unlöslichen Teile zusammengesetzt ist. Der unlösliche Teil ist die Hauptmasse des Produktes. Unlöslicher (I) und löslicher (II) Teil dieser Körper haben bei der Analyse folgende Werte gegeben, welche folgenden Formeln entsprechen:

I. $3C_2H_2 \cdot 2C_2H_4 \cdot 4S$. Ber. C 45.30, H 5.52, S 49.47.

Gef. » 45.80, » 5.35, » 48.85.

II. $C_2H_2 \cdot 3C_2H_4 \cdot 2S$. Ber. C 54.71, H 8.16.

Gef. » 55.17, » 8.05.

Acetylen und Kohlenmonoxyd. Diese beiden Gase kondensieren sich im Elektrisator zu einer gelbbraunen, festen, unlöslichen, brenzlich riechenden Masse, welche sich beim Erhitzen stürmisch zersetzt. Dieser Körper zieht so schnell Sauerstoff aus der Luft an, daß ein frisch dargestelltes Präparat bis 20 % Sauerstoff enthält; nach einigen Wochen ist es mit diesem Gase gesättigt. Ein mit Sauerstoff gesättigtes Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

 $4C_2H_2 \cdot CO \cdot O_2$. Ber. C 65.85, H 4.90, O 29.25.

Gef. » 65.51, » 5.20, » 29.39.

Aus der Luft absorbierter Sauerstoff ist in der Formel getrennt geschrieben.

Neben diesen Hauptprodukten bildet sich in sehr geringer Menge ein löslicher Körper, welcher nicht weiter untersucht worden ist.

Acetylen und Schwefeldioxyd. Gleiche Volumina dieser Gase kondensieren sich im Elektrisator ziemlich schnell unter Ausscheidung einer dunkelbraunen, unlöslichen, festen Masse von der Zusammensetzung:

 $C_2H_2 \cdot SO$. Ber. C 32.43, H 2.70, S 43.24, O 21.62.

Gef. » 31.78, » 3.28, » 43.60, » 21.24.

Versuche mit Äthylen.

Äthylen allein. Das Äthylen kondensiert sich im Elektrisator, wie schon in der ersten Arbeit mitgeteilt wurde, zu einer gelbroten, öligen, in Alkohol löslichen Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Sie destilliert über 260° , und das Destillat hat eine gelbliche Farbe.

Dieser Körper zieht Sauerstoff aus der Luft an und wird dickflüssig. Rohes Öl (I) und sein Destillat (II) haben bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

$C_{12}H_{22}O$.	Ber.	C 79.10, H 12.20, O 8.70.
	Gef. (I)	» 79.64, » 12.09, » 8.27.
	» (II)	» 79.70, » 12.24, » 8.06.

Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff:

$C_{12}H_{22}$.	Ber.	C 86.75, H 13.25.
	Gef. (I)	» 86.80, » 13.20
	» (II)	» 86.70, » 13.30.

Dieser Körper hat nach einer Mitteilung des Hrn. Jowitschitsch ein Molekulargewicht von ca. 400, darnach wäre seine Molekularformel: $(C_{12}H_{22}O)_2$, diese verlangt 364.

Äthylen und Methan. Ein Gemisch gleicher Volumina dieser Gase kondensiert sich im Elektrisator langsam zu einer bräunlich-gelben, klaren, dicken, riechenden Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffabsorption sehr dick wird. Die Analyse dieses Körpers zeigte:

$C_{22}H_{42}O_4$.	Ber.	C 71.35, H 11.35, O 17.30.
	Gef.	» 71.83, » 11.47, » — .

Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff:

$C_{22}H_{42}$.	Ber.	C 86.27, H 13.73.
	Gef.	» 86.23, » 13.77.

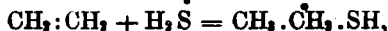
Dieser Körper ist also reicher an Wasserstoff als kondensiertes Äthylen, ist aber noch immer wasserstoffärmer als C_nH_{2n} .

Äthylen und Schwefelwasserstoff. Diese beiden Gase kondensieren sich im Elektrisator sehr schnell zu einer gelbroten, dicken, mercaptanartig riechenden Flüssigkeit, welche in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, aber in Alkohol unlöslich ist und folgende Zusammensetzung hat:

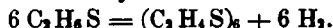
C_2H_4S .	Ber.	C 40.00, H 6.67, S 53.33.
	Gef.	» 39.21, » 6.41, » 53.50.

Ihr Molekulargewicht wurde nach der Siedepunktserhöhung zu 400 gefunden; die Formel $(C_2H_4S)_6$ verlangt 360.

Bei dieser Reaktion entsteht jedenfalls zuerst Äthylmercaptan:



dieses kondensiert sich dann unter Wasserstoffabspaltung zu einem Polymeren des Thioaldehyds:



Diese Voraussetzung wurde bewiesen durch die Tatsache, daß sich Äthylmercaptan unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung zu derselben Verbindung kondensiert.

Äthylen und Kohlenoxyd. Diese Gase vereinigen sich im Elektrisator sehr schnell unter Bildung einer gelbroten, klaren, dicken Flüssigkeit als Hauptprodukt, und von einem braunen, festen Körper in geringerer Menge. Der flüssige Teil hat einen starken brenzlichen Geruch und ist in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich; der feste Teil hat einen schwachen brenzlichen Geruch und ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Diese beiden Verbindungen haben bei der Analyse folgende Werte gegeben:

$2\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}$.	Ber. C	71.43,	H	9.53,	O	19.04.
	Gef. »	71.35,	»	10.06,	»	— (flüssig).
	»	»	71.12,	»	9.32,	» — (fest).

Sie haben also dieselbe Zusammensetzung. Für die flüssige Verbindung wurde nach der Siedepunktserhöhungsmethode ein Molekulargewicht von 192¹⁾ gefunden; die Formel $[2\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}]_2$ verlangt 168.

Die feste Verbindung ist jedenfalls ein höheres Polymeres.

Chem. Laboratorium der Universität zu Belgrad.

670. Adolf Sonn: Über Benzyl-amino-aceton.

[Aus dem Berliner Chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Im Anschluß an die Arbeiten S. Gabriels und seiner Schüler über Aminoketone habe ich das α -Benzyl- α -amino-aceton, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$, dargestellt und einige seiner Abkömmlinge untersucht.

Die genannte Base gewann ich durch

Reduktion des Benzyl-isonitrosoacetons,

das ich unter Anlehnung an die Darstellungsmethode von M. Ceresole²⁾ wie folgt bereitete.

100 g Benzylacetessigester wurden in ca. 3 Mol. (3000 ccm) 2 $\frac{1}{2}$ -prozentiger Kalilauge durch anhaltendes Schütteln gelöst und nach Zusatz von 50 g Kaliumnitrit einen Tag stehen gelassen. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich das Benzylisonitrosoaceton als bald erstarrende Emulsion aus. Rohausbeute 80—90 % der Theorie.

¹⁾ Hr. Dr. Stoiljkovitsch war so freundlich, die Molekulargewichte zu bestimmen.

²⁾ Diese Berichte 16, 836 [1883].