

**Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien : ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten / von Lassar-Cohn.**

**Contributors**

Lassar-Cohn, Dr., 1858-1922.

**Publication/Creation**

Hamburg : Leopold Voss, 1891.

**Persistent URL**

<https://wellcomecollection.org/works/xrbth5mw>

**License and attribution**

This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection  
183 Euston Road  
London NW1 2BE UK  
T +44 (0)20 7611 8722  
E [library@wellcomecollection.org](mailto:library@wellcomecollection.org)  
<https://wellcomecollection.org>



QD400

1891

C67A



248



22102016224









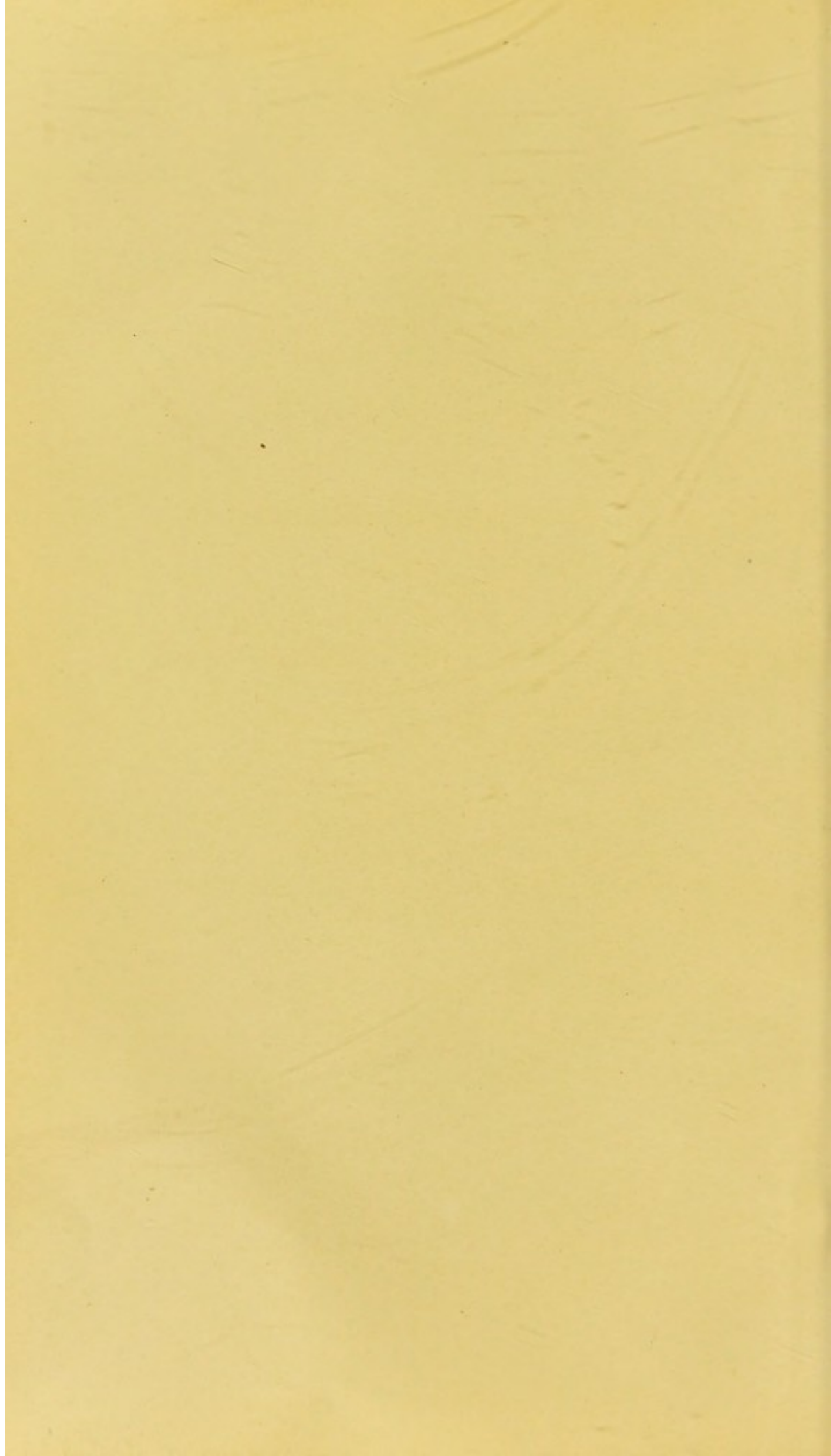
Digitized by the Internet Archive  
in 2015

<https://archive.org/details/b21499603>









ARBEITSMETHODEN  
FÜR  
ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN

---

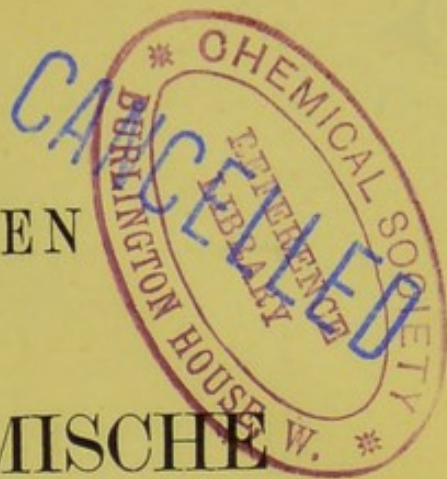
ARBEITSMETHODEN

1912

VERLAG VON C. F. W. VEBER



CHECKED.



ARBEITSMETHODEN  
FÜR  
ORGANISCH - CHEMISCHE  
LABORATORIEN

EIN HANDBUCH FÜR CHEMIKER, MEDIZINER UND  
PHARMAZEUTEN

VON

DR. LASSAR-COHN

PRIVATDOCENT FÜR CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT KÖNIGSBERG

1598

MIT DREISSIG FIGUREN IM TEXT

---

HAMBURG UND LEIPZIG  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS

1890

5402  
5771044

Alle Rechte vorbehalten.

6

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	weIMOmec
Call	
No.	QD 400
	1891
	C67a

Druck der Verlagsanstalt und Druckerei Actien-Gesellschaft  
(vormals J. F. Richter) in Hamburg.



## Vorrede.

---

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene muß aus vielen derselben den Eindruck gewinnen, als ob der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen; die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas einfacheres geben als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester — wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, daß nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, daß die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verlaufe.



Dafs die organische Chemie die Aufgabe hat, ebenso gut möglichst quantitativ zu arbeiten wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und dafs es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im Grofsem organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, dafs Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne dafs bekannt geworden ist, wo vielleicht 90 % des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstoßen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinander wirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschließen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1 : 1 bis etwa 1 : 4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schließliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einfluß sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

HOFFMANN<sup>1</sup> hatte konstatiert, dafs bei Einwirkung eines Überschusses von weingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid, salzsaures Äthylendiamin allerdings nur

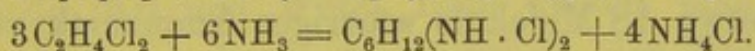
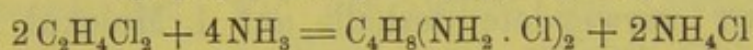
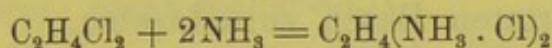
---

<sup>1</sup> B. 4. 667.



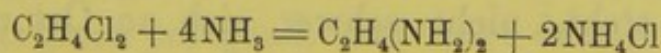
in einer Ausbeute von etwa 5 % neben komplizierter zusammengesetzten Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° vor sich geht.

KRAUT<sup>1</sup> fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, daß bei Einwirkung von 2½ bis 3 Molekülen Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur untergeordnete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des gleichzeitig gebildeten Salmiaks bis 73 % stieg. Nun kann nach ihm die Umsetzung nach folgenden 3 Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien verlaufen.



Da nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Bildung von Salmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes aber die Entstehung von 54,04 oder 72,05 % vom Äthylenchlorid an Salmiak bedingt, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich gebildete Äthylendiamin wenigstens größtenteils weiter verändert worden.

Außerdem hatte KRAUT noch beobachtet, daß das aus Äthylenchlorid und 3 Molekülen Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach dem Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozeß teilweise nach der Gleichung



verläuft. Der so gebildete Salmiak bleibt aber nur so weit erhalten, wie die Gegenwart des Weingeists sein Auskristallisieren bewirkt, im anderen Falle, also bei Anwendung von wässrigem Ammoniak, tritt bei Abdampfen

<sup>1</sup> Ann. 212. 251.



seine Salzsäure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak weniger flüchtige Äthylenbase. Es gibt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak auf Äthylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak nebeneinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes Äthylenchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin andererseits Diäthylendiamin erzeugt. Je größer die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der ganzen Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, umsomehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurücktreten.

KRAUT verwendete deshalb auf 1 Molekül Äthylenchlorid etwa 18 Moleküle wässriges Ammoniak von 33 % Ammoniakgehalt, welche Mischung er 5 Stunden im Einschlussrohr auf 115°—120° erhitzte, und erhielt so 127,6 % vom Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

In neuerer Zeit sind einige specielle Werke erschienen, welche eine Zusammenstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körperklassen gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich größtenteils mit der Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Litteraturangaben, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine größere Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen im speciellen Teile ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art wie das Sublimieren, Nitrieren,



Reduzieren, Sulfurieren an Körpern irgend welcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Specialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Litteratur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln; bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Litteraturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zur Zeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend, und trägt dazu bei den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i./P., im Mai 1890.

Der Verfasser.





## Inhaltsübersicht.

---

### Allgemeiner Teil.

	Seite
Ausschütteln .....	1
Bäder .....	6
Destillation .....	7
Einschlußröhren .....	31
Entfärben .....	39
Filtrieren .....	39
Kristallisation .....	41
Molekulargewichtsbestimmungen .....	51
Schmelzpunktsbestimmungen .....	75
Sublimation .....	78
Trocknen von festen Körpern und Flüssigkeiten .....	82

### Spezieller Teil.

Bromieren .....	89
Chlorieren .....	106
Jodieren .....	131
Fluorieren .....	144
Kondensation .....	146
Darstellung von Salzen .....	177
Estergewinnung .....	191
Kaliumhydroxydschmelzen .....	200
Nitrieren .....	206
Oxydation .....	223
Reduktion .....	257
Sulfurieren .....	295
Verseifen .....	310
Analyse .....	313

---

Sachregister .....	331
--------------------	-----

---



## Titelabkürzungen.

---

- Am. Ch.* = American Chem. Journal.  
*Ann.* = Annalen d. Chemie und Pharmacie.  
*Ann. Ch. Ph.* = Annales de Chimie et de Physique.  
*B.* = Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.  
*B. Par.* = Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.  
*C.* = Chemisches Centralblatt.  
*Ch. N.* = Chemical News.  
*Ch. Z.* = Chemiker-Zeitung.  
*Cr.* = Comptes rendus de l'Acad m. des sciences (Paris).  
*D.* = Dinglers polytechnisches Journal.  
*D. R. P.* = Deutsches Reichs-Patent.  
*J. B.* = Jahresberichte  . d. Fortschr. d. Chem.  
*J. Ch.* = Journal of the Chemical Society.  
*J. pr. Ch.* = Journal f. prakt. Chem.  
*M. Ch.* = Monatshefte f. Chem. Wien.  
*P. Ar.* = PFLÜGERS Archiv f. d. ges. Physiologie.  
*Z. A.* = Zeitschr. f. analyt. Chem.  
*Z. Ch.* = Zeitschr. f. Chemie.  
*Z. P.* = Zeitschr. f. physik. Chem.
-

## Allgemeiner Teil.

---

### Ausschütteln.

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

Als Apparat für Ausschüttelungen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten dient im allgemeinen der Scheidetrichter.

Für das Durchschütteln sind jetzt auch Laboratoriumsturbinen konstruiert.

Als Flüssigkeiten werden zum Ausschütteln benutzt: **Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther,<sup>1</sup> Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Toluol.**

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche fast stets eine wässrige Lösung ist, und in dem Ausschüttelmaterial hängt es ab, wie vielmal das Ausschütteln zu wiederholen ist. Im allgemeinen wird man gut thun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt ausgeschüttelten zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Lassen sich Körper wässrigen Lösungen durch Ausschütteln nur schwer entziehen, so kann es vorteilhaft

---

<sup>1</sup> B. 16. 2404.



sein, die Flüssigkeit vor dem Ausschütteln möglichst einzudampfen.

Der vielverwendete Äther löst sich übrigens selbst in 10 Teilen Wasser.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man, die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer starkwandigen Flasche durcheinander, gießt nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter. Wird durch das Schütteln die Flüssigkeit emulsionsartig, so daß sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugiebt, je nachdem die Probe entscheidet.

Auch hilft in manchen Fällen die Zugabe von Chlorcalcium zur wässrigen Lösung.

Hat man wässrige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken —, so gibt man in diese Kaliumhydroxyd oder vorsichtiger Natrium- oder Kaliumkarbonat bezw. Calciumkarbonat.

Vertragen ätherische etc.-Ausschüttelungen nicht das Abdestillieren des Äthers, was bei Alkaloïden vorkommt, so entfernt man ihn durch einen starken Luftstrom.

NEUMANN<sup>1</sup> hat, um das Arbeiten mit dem Scheidetrichter zu umgehen, neuerdings zwei Apparate konstruiert, die die Extraktion kontinuierlich selbstthätig besorgen. Die Beschreibung des einen derselben sei hier wieder gegeben, während wegen des andern das Original einzusehen ist.

Auf dem Wasserbade bringt man im Kolben *B* den Äther z. B. zum Sieden. Der Ätherdampf geht die Röhre *c* nach dem Cylinder *D* in die zu extrahierende wässrige Lösung. Der entstandene Extrakt sammelt sich

<sup>1</sup> B. 18. 3061.



auf dieser wässrigen Lösung. Der verdunstende Äther wird im Rückflusskühler *E* verdichtet. Hat der mit dem Extraktivstoff beladene Äther die höchste Stelle des Rohres *f* erreicht, so wirkt dieses als Heber und führt die ätherische Lösung in den Kolben zurück. Der Scheidetrichter *g* dient zum Zulassen der zu extrahierenden Flüssigkeit. Der Hahn *h* gestattet die extraktfreie Flüssigkeit abzulassen.

Das Dichten von Korken, die Gefäße mit heißem Äther, Benzol etc. verschliessen, ist bekanntlich sehr schwierig. NEUMANN<sup>1</sup> schlägt als Dichtung Chromgelatine vor, die nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Man bestreiche die zu dichtenden Stellen des Apparates deshalb mit Hilfe eines Pinsels mit Chromgelatine und setze sie zwei Tage lang dem Lichte aus. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von vier Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat. Die hiermit gedichteten Stellen schliessen absolut. —

Für kleinere Flüssigkeitsmengen kann auch der viel einfachere SCHWARTZsche Apparat dienen.

Im Kolben *A* wird der Äther z. B. zum Sieden ge-

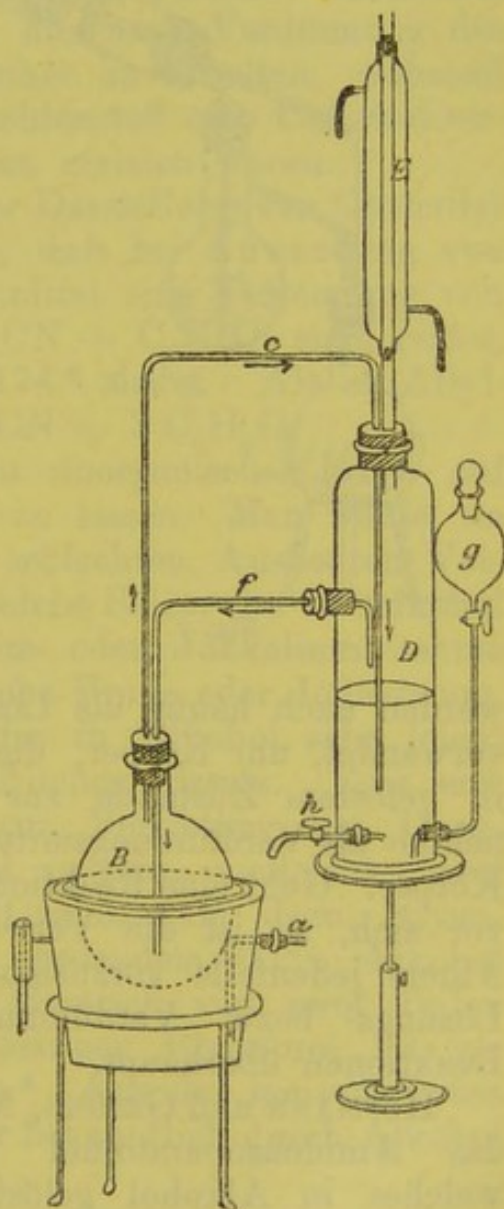


Fig. 1.

<sup>1</sup> B. 18. 3064.



bracht und geht dessen Dampf durch *B* nach dem Vor-

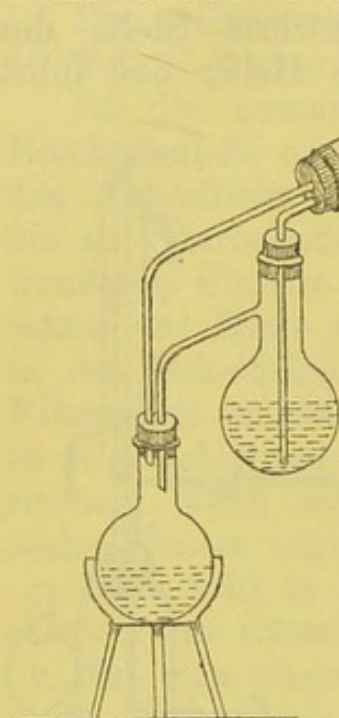


Fig. 2.

Form, an den sich der eigentliche Kühler *D* anschließt. Aus dem Vorwärmer *C* läuft der verdichtete Äther durch ein am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündendes Rohr *E* in den Rundkolben *F*, dessen seitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach *A* zurückführt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Die zum Ausschütteln und Umkristallisieren dienenden Flüssigkeiten

werden auch häufig als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet, um Körper, die aufeinander reagieren sollen, in gelöstem Zustande zur Wirkung zu bringen. Man nehme als Verdünnungsmittel nicht gar zu niedrig siedende Körper. Geht eine Reaktion z. B. bei 80° am leichtesten vor sich, so ist die Verwendung des Benzols oder des Äthers jedenfalls vorzuziehen. Nicht passend gewählte Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel verhindern manche Reaktionen überhaupt.

HOFMANN und GEIGER, MARTIUS, sowie NIETZKY hatten das Amidoazoparatoluol vergebens aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während NÖLTING und WITT,<sup>1</sup> indem sie die Umlagerung des Diazoamidoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoamidobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne

<sup>1</sup> B. 17. 78.



jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper erhielten.

PHENANTHREN gibt nach ZETTER<sup>1</sup> verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und PINNER<sup>2</sup> vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigäther zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff falsbare Produkte nicht zu erzielen waren.

RINNE beobachtete<sup>3</sup> bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, daß bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol  $C_3H_5CN + C_2H_6O$  sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand  $C_3H_5CN + 3 C_3H_6O$ .

Häufig hat man Lösungen anorganischer Salze auf alkoholische Lösungen wirken zu lassen. Man wähle, da wässrige Lösungen meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, womöglich solche Salze, die in Alkohol leicht löslich sind; statt Brom- oder Jodkalium nehme man das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfoeyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche Bariumsalz einen trefflichen Ersatz. Eine entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein, vielleicht eignet sich das kaum untersuchte Cyancalcium dazu. Cyankalium löst sich übrigens in siedendem 60% Alkohol ziemlich reichlich, auch ein Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil wässriger Blausäure ist als Lösungsmittel benutzt worden.<sup>4</sup> Aus der konzentrierten wässrigen Lösung wird es aber bekanntlich durch Alkohol gefällt.

<sup>1</sup> B. 11. 169. — <sup>2</sup> Ann. 179. 68. — <sup>3</sup> B. 6. 389.

<sup>4</sup> HELL und ROTHBERG.



## Bäder.

Um Körper gleichmäßiger, als es über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder, und zwar benutzt man:

Wasserbäder, Kochsalzbäder, Salpeterbäder und Chlorcalciumbäder, welche letzteren auf die Dauer Kupfer stark angreifen. Gesättigte Kochsalzlösungen sieden nach GERLACH<sup>1</sup> bei 108°, gesättigte Natriumnitralösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach LEGRAND<sup>2</sup> bei 180°.

Höhere Temperaturen erreicht man mit Ölbädern, Paraffinbädern oder Schwefelsäurebädern. Ihnen sind aber Metallbäder, bei denen die übelriechenden Dämpfe der ersteren die scharfen Dämpfe der letzteren fortfallen, so daß man es nicht nötig hat unter Abzügen zu arbeiten, bei weitem vorzuziehen. Sie bestehen aus leicht schmelzbaren Metalllegierungen, für höhere Temperaturen auch geradezu aus Blei, welches sich in einem gußeisernen Gefäße befindet. SMITH und DAVIES<sup>3</sup> empfehlen beim Arbeiten im Metallbad den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenruß zu bedecken, wodurch das Blei ihm nicht anhaftet, er auch weniger zerbrechlich werden soll.

Trockene Bäder sind Schalen, welche mit **wenig** Sand, wegen dessen sehr schlechter Wärmeleitungsfähigkeit, gefüllt sind. An Stelle des Sandes werden auch Graphit und Gußeisenspäne benutzt.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, und zwar speciell in der ihnen neuerdings von LOTHAR MEYER<sup>4</sup> gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben kann hier übergegangen werden, da man sie sich kaum anfertigen lassen, sondern fertig beziehen wird.

<sup>1</sup> Z. A. 26. 427. — <sup>2</sup> Ann. 17. 34. — <sup>3</sup> J. Ch. 1880. 1. 413.

<sup>4</sup> B. 22. 879.



Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzdampfen, so läßt man die Flamme, welche das Bad erhitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es bei den DAVY'schen Sicherheitslampen im Gebrauch ist, um Entzündung zu vermeiden.

### Destillation.

Zweck der Destillation ist die Trennung flüchtiger von nicht flüchtigen Körpern. Zweck der fraktionierten Destillation ist die Reindarstellung von Körpern durch Destillation unter genau eingehaltenen Bedingungen.

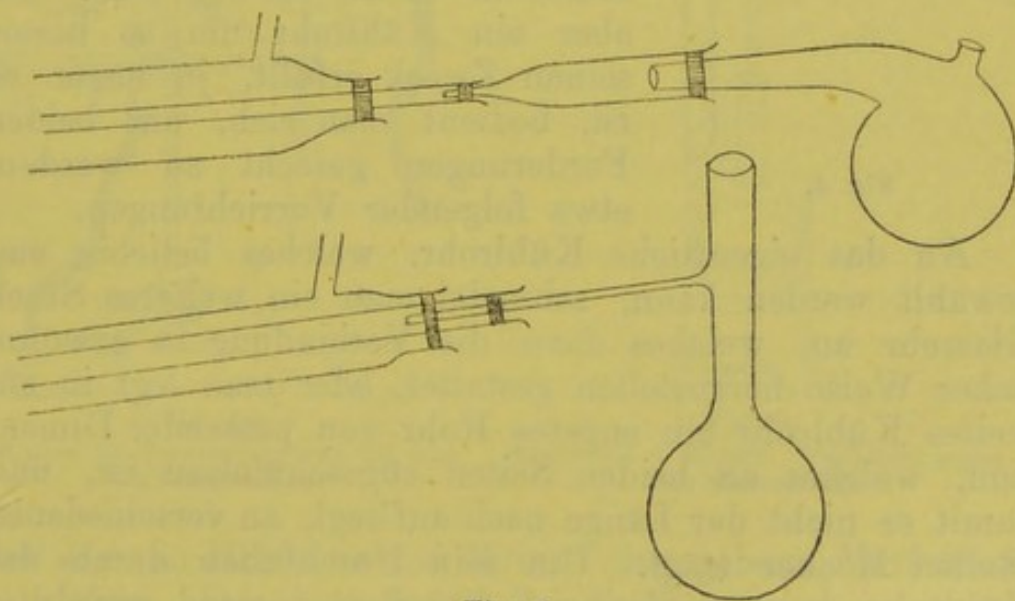


Fig. 3.

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte resp. Kolben und benutzt im Laboratorium ganz allgemein die von LIEBIG angegebene Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte.

Retorten verbindet man mit Kühlern mittelst eines Vorstoßes, durch den vermieden wird, daß die über-



gehenden Gase längere Zeit mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen. Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man wo möglich ein seitliches Rohr an, welches eine bequeme Verbindung derselben mit dem Kühlrohr gestattet, und die Gase ebenfalls vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes passend gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses schief ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht mit übergerissen werden, versieht man das Rohr ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gasen ungehinderten Durchgang gestattet.

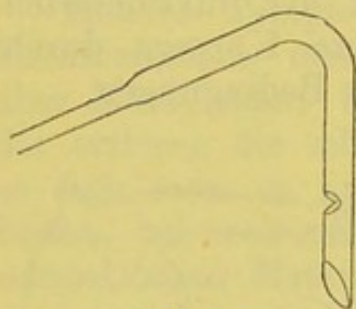


Fig. 4.

Um die Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein. Da aber ein Kühlrohr um so besser seinen Zweck erfüllt, je enger es ist, bedient man sich, um beiden Forderungen gerecht zu werden, etwa folgender Vorrichtungen.

An das eigentliche Kühlrohr, welches beliebig eng gewählt werden kann, schmelzt man ein weiteres Stück Glasrohr an, welches dann die Verbindung in gewöhnlicher Weise herzustellen gestattet, oder man legt in ein weites Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist, und damit es nicht der Länge nach aufliegt, an verschiedenen Stellen Höcker trägt. Um sein Durchfallen durch das Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses an passend gewählter Stelle einseitig eingedrückt. Selbst verhältnismässig kurze Kühler, durch welche Ätherdampf grossenteils gasförmig durchgeht, gestatten, nach Einlage einer solchen Röhre, diesen rasch ohne Verlust abzudestillieren.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunktsangaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben,



hierauf. Daraus folgt, daß man Thermometer stets so zu befestigen hat, daß sie sich einige Centimeter über der siedenden Flüssigkeit befinden.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, während des Siedens zu „stossen“, plötzlich stark aufzuspritzen.

Zur Vermeidung derartiger durch den Siedeverzug veranlaßter Störungen wird empfohlen, in die Flüssigkeit Platinschnitzel, Thonstücke, Kapillarröhren, Glasperlen zu geben; nach KELBE<sup>1</sup> ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerten Bimssteins ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Am sichersten scheint

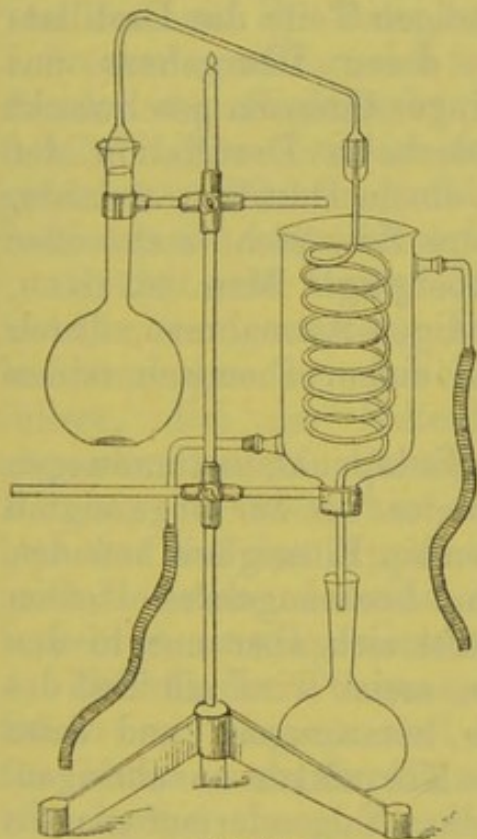


Fig. 4 a.

Kähler bei Verwendung von Eis oder Kältemischungen.



Fig. 5.

BISCHOFF u. HJELT. Verfahren gegen den Siedeverzug.

aber das von BISCHOFF und HJELT<sup>2</sup> angegebene Verfahren zu wirken. Der betreffende Rundkolben wird in einen BABOSchen Trichter gestellt und bis zu einem Drittel des Halses mit Asbestpappe seitlich und von oben umkleidet. Der durchlochte Deckel dieser Pappe läßt nur den Kolbenhals herausragen.

Scheiden Flüssigkeiten während des Siedens feste Substanzen aus, welche durch ihr Ablagern am Boden

<sup>1</sup> B. 13. 1401. — <sup>2</sup> B. 21. 2094.



das Stossen veranlassen, so wird ein kräftiger, die Ablagerung verhindernder Gasstrom, der während des Siedens durchgeleitet wird, gute Dienste thun. Auch lassen sich viele Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen über freiem Feuer stossen, aus passend erhitzten Bädern ganz ruhig überdestillieren.

Unter einer **fraktionierten** Destillation versteht man eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats aufgefangen werden, während deren Übergehens das Thermometer nur innerhalb geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholte Destillation der Teile gelangt man schliesslich zu einem Destillat, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Körper gelangt.

Wenn möglich, nimmt man Siedepunktsbestimmungen so vor, daß sich das Thermometer bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läßt sich aber nur in den wenigsten Fällen bewerkstelligen, meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine **Korrektur** anzubringen.

Nach KOPP<sup>1</sup> verfährt man dazu folgendermaßen: In den Tubulus der Retorte, in welcher z. B. die Flüssigkeit erhitzt werden soll, setzt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das Thermometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des Destillierens. Ein zweites mittelst eines Stativs verschiebbares Thermometer bringt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Thermometers an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktsbestimmung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweckmäßig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork den Einfluß der Flamme auf die den

<sup>1</sup> Ann. 94. 263.



herausragenden Quecksilberfaden umgebende Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich  $T + N(T - t) 0,000154$ , wo  $T$  der direkt abgelesene Siedepunkt,  $t$  die Temperatur des Hilfsthermometers und  $N$  die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes bis zu  $T$  ist.

Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr lastenden Atmosphärendruck ab. Nach LANDOLT<sup>1</sup> ermäßigt sich in der Nähe des Normalbarometerstandes der Siedepunkt für je 1 mm Minderdruck um 0,043°. Zur Zeit ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der betreffende Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

STÄDEL und HAHN<sup>2</sup> haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen. Bei der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im stark luftverdünnten Raume, die weiterhin abgehandelt werden sollen, soll hier nur auf den Apparat hingewiesen werden. Die Angriffe,<sup>3</sup> welche derselbe erfahren hat, haben sie als unberechtigt zurückgewiesen.

Betreffs der Thermometer ist folgendes zu erwähnen: Schon seit langem sind zwecks leichter Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten Thermometer im Gebrauch, bei denen die dicht über der Kugel beginnende Graduierung bereits 100° anzeigt, wodurch, ohne die Thermometer gar zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinander fallen.

GRÄBE<sup>4</sup> hat dann (zuerst für Schmelzpunktsbestimmungen) Thermometer zu benutzen empfohlen, deren Quecksilberfaden ganz vom Dampf umgeben ist, resp. nur wenig aus diesem herausragt, so daß der Fehler äußerst gering wird.

Mit jedem beliebigen Thermometer kann man dann auch die korrigierten Schmelzpunkte erhalten, wenn man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen

<sup>1</sup> *Ann. Suppl.* 6. 175. — <sup>2</sup> *Ann.* 195. 218. — <sup>3</sup> *B.* 13. 839.

<sup>4</sup> *Ann.* 238. 320.



das erste bis  $100^{\circ}$  ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei  $100^{\circ}$ , bei dem dritten bei  $216$  bis  $218^{\circ}$  (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten bei  $304$  bis  $306^{\circ}$  (Siedepunkt des Benzophenons) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

ANSCHÜTZ<sup>1</sup> teilt mit, daß er zur Erzielung einer noch größeren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann.

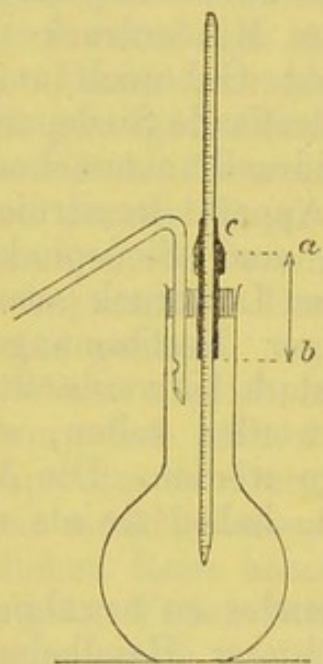


Fig. 6.

(Durch den Kork des Kolbens geht ein Stück Glasrohr *a*, *b*, durch dieses wird das Thermometer geschoben, welches durch ein Stückchen Kautschukschlauch *c* festgehalten wird.)

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Kork oder Kautschukstopfen schiebt oder nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um das zu vermeiden, bedient man sich einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre weit genug, um das Thermometer durch dieselbe durchführen zu können. Über das äußere Ende des Glasrohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch, welches nach dem Durchschieben des Thermometers dieses festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Herrichtung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebenso leicht nach beendeter Operation wieder entfernen.

Die **fraktionierte** Destillation, d. h. also die Trennung von unzersetzt flüchtigen flüssigen Gemischen mit Hilfe des verschiedenen Siedepunktes der in ihr enthaltenen

<sup>1</sup> Destillation unter vermindertem Druck. Bonn 1887. S. 16.



chemischen Individuen läßt sich durch gewisse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Großindustrie nachgebildet sind.

Auf Veranlassung von V. MEYER hat KREIS<sup>1</sup> die verschiedenen vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Die besten Methoden für fraktionierte Destillation von Substanzen mit Siedepunkt gegen  $100^{\circ}$  sind der **Linnemannsche Drahtnetzaufsatz** und die **Hempelsche Siederöhre**. Den LE BEL-HENNINGERSchen Apparat, welcher den LINNEMANNSchen durch seitlich angebrachte Abflußröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben, daß man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch das öftere Unterbrechen der Destillation wird nämlich der leichter flüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen und man erreicht rascher eine Trennung.

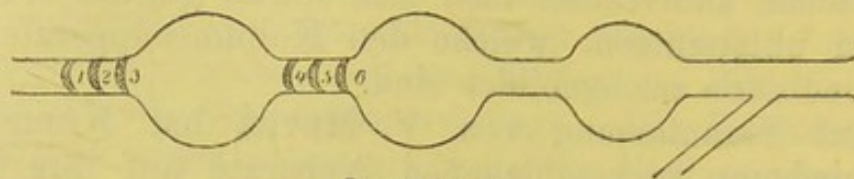
Die HEMPELSche Röhre besteht aus einer Glasröhre, die mit Glasperlen gefüllt wird, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem LINNEMANNSchen Aufsatz. Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des WURTZschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebenso viel, wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des WURTZschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

<sup>1</sup> Ann. 224. 268.

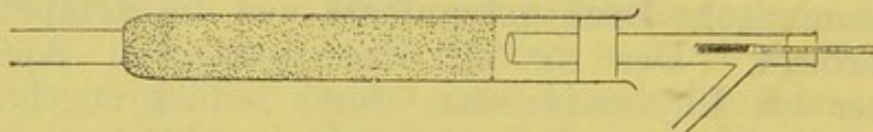




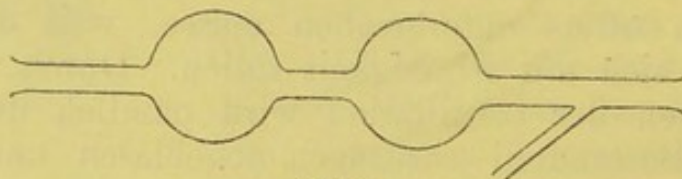
LINNEMANN.

(1, 2, 3, 4, 5, 6 sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

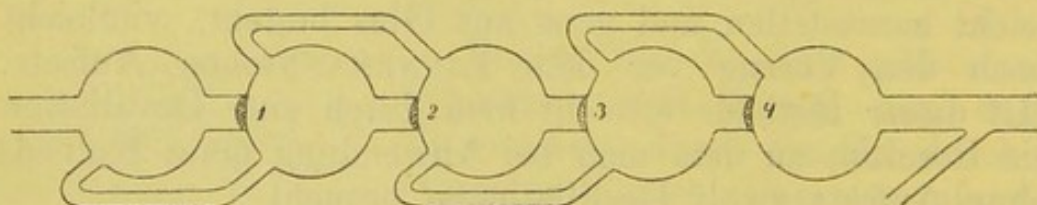
Die Fällung besteht aus Glasperlen.



HEMPEL.

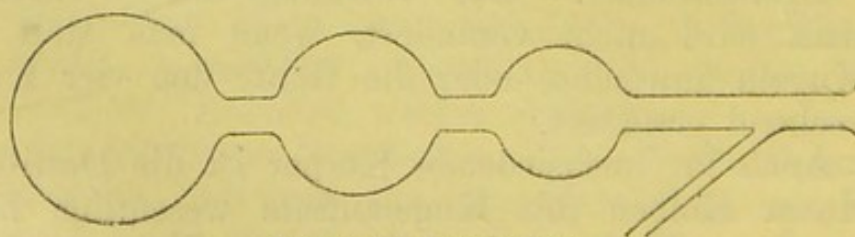


WURTZ.



LE BEL-HENNINGER.

(1, 2, 3, 4 sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelaufsatz.

Fig. 6.

Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk u. s. w. angreifen, giebt HANTZSCH<sup>1</sup> folgende Modifikation des HEMPELSchen Verfahrens an, die sich bei vielen Gelegenheiten brauchbar erweisen wird. Statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, soll man die Glasperlen direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines solchen füllen und deren Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch des Kölbchens eingeführtes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern.

Auch sonst findet man öfter in der Literatur die Ansicht ausgesprochen, daß Kolben mit längerem, kugelförmig aufgeblasenem Hals allen aufgesetzten Kugeln vorzuziehen seien.

Hat man Destillationen unter Durchleiten eines Gases wie Wasserstoff oder Kohlensäure auszuführen, so bedient man sich nach HOFMANN<sup>2</sup> eines in folgender Weise hergerichteten Kolbens. (Siehe die Zeichnung.)

Hat man Substanzen längere Zeit zu erhitzen, die selbst oder von denen ein Teil flüchtig ist, so nimmt man das Erhitzen in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, daß das Verdampfende immer wieder zurückfließen muß. Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschließt man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läßt. Handelt es sich darum festzustellen, ob während des Prozesses aus dem „**Rückflußkühler**“ Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGSchen Kugelapparat.

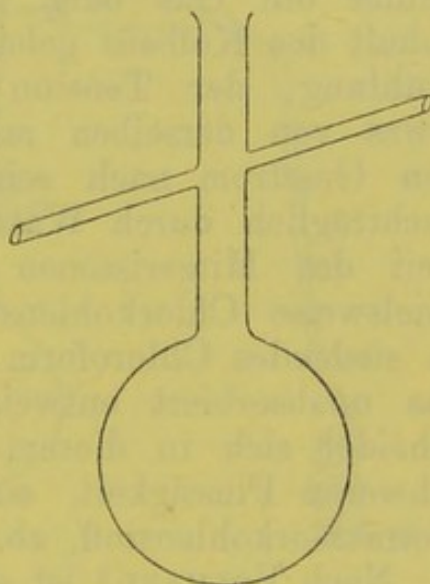


Fig. 7.  
HOFMANN.

<sup>1</sup> Ann. 249. 57. <sup>2</sup> B. 6. 293.



Droht sich der Rückflusskühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so gibt man, wenn angänglich, ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel zu. GOTTSCHALK<sup>1</sup> setzte z. B., als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückflusskühler ein Gas oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er, trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortführen. Leitet man dann den Gasstrom nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich durch Wasser, so wird dieses den größten Teil des Mitgerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise Chlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert entweichende Gas durch Wasser, so scheidet sich in diesem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüssigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ab.

Nach VOLHARD<sup>2</sup> ist es zweckmäßig, Retorten, welche lange Zeit ziemlich hoch am Rückflusskühler erhitzt werden sollen, aus Kaliglas zu nehmen und deren Bauch, wie es in alten Zeiten üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche **beschlagenen** Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen der Retorten führt man nach OTTO<sup>3</sup> folgendermaßen aus. Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Breie und streicht diesen mittelst eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt

<sup>1</sup> B. 20. 3287. — <sup>2</sup> Ann. 253. 207.

<sup>3</sup> GRAHAM-OTTO, *Lehrb. der Chemie*. 4. Aufl. S. 127 u. 385.



meist, obgleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läßt man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen **Strom von Wasserdampf** verflüchtigen, eine Methode, die zu-

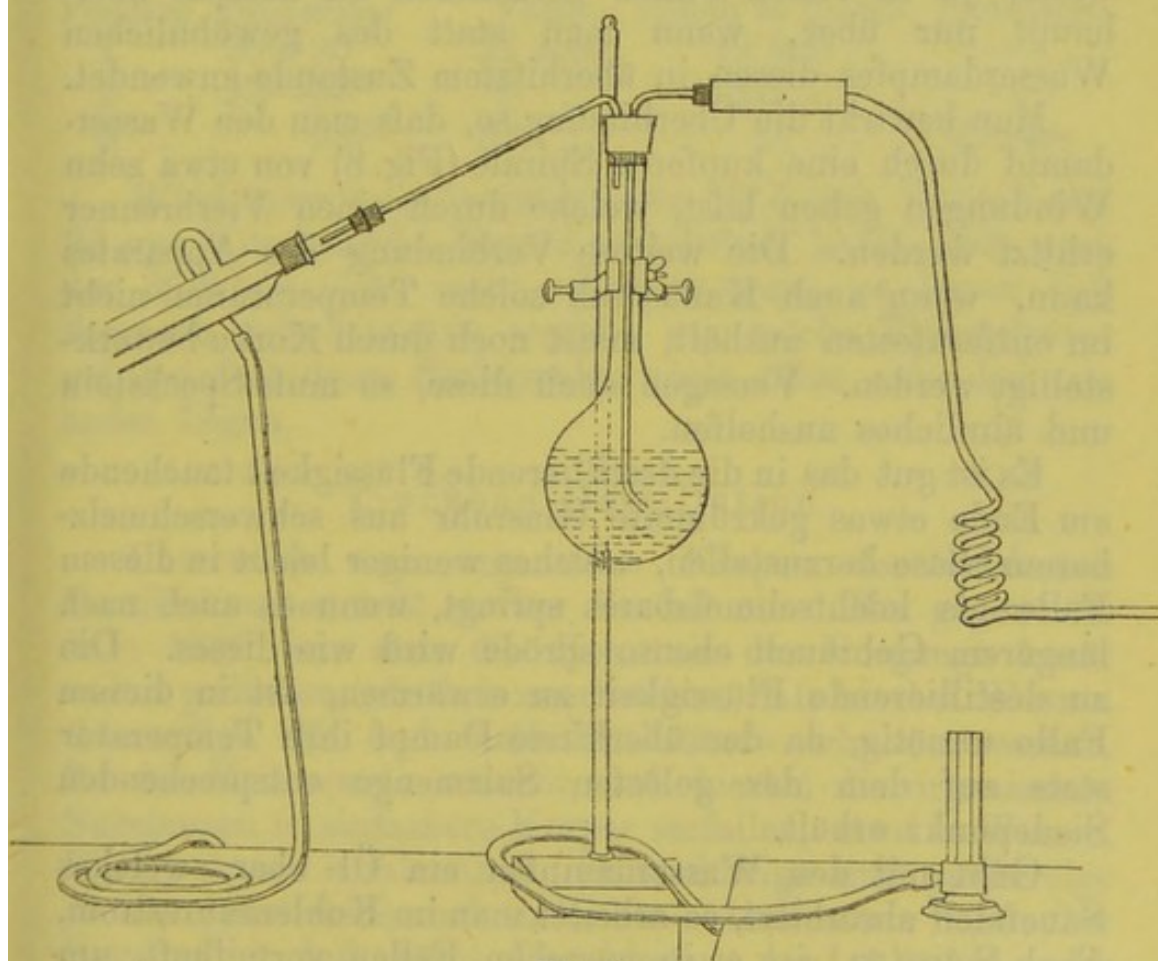


Fig. 8.

gleich für viele Fälle die bequemste Trennung derartiger Körper von ihren Begleitern bildet.

Man verfährt so, daß man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmässig selbst im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet.

Diesen entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Hat man keinen solchen zur Verfügung, so nimmt man einen Kolben von einigen Litern Inhalt, füllt



ihn halb mit Wasser, setzt ganz wenig Schwefelsäure zu, und giebt einige Stückchen Zink hinein. Während des Kochens findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und erhält man einen regelmäßigen stundenlangen Wasserdampfstrom, ohne daß irgendwie Stößen eintritt.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man statt des gewöhnlichen Wasserdampfes diesen in überhitztem Zustande anwendet.

Man bewirkt die Überhitzung so, daß man den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 8) von etwa zehn Windungen gehen läßt, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Die weitere Verbindung des Apparates kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke bewerkstelligt werden. Versagen auch diese, so muß Speckstein und ähnliches aushelfen.

Es ist gut das in die destillierende Flüssigkeit tauchende am Ende etwas gekrümmte Glasrohr aus schwerschmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leichtschmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde wird wie dieses. Die zu destillierende Flüssigkeit zu erwärmen, ist in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf ihre Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge entsprechenden Siedepunkt erhält.

Geht mit den Wasserdämpfen ein Öl über, welches Sauerstoff absorbiert, so arbeitet man im Kohlensäurestrom. Nach SCHULTZ<sup>1</sup> ist es in manchen Fällen vorteilhaft, um ungefärbte Destillate zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

RASINSKY<sup>2</sup> hat Versuche über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. LAZARUS<sup>3</sup> hat dann, nachdem NAUMANN gezeigt hat, daß mit Wasser nicht mischbare Flüssig-

<sup>1</sup> B. 20. 2721. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 137. 39. — <sup>3</sup> B. 18. 577.



keiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzo
1	90—95 °	21 ccm	19 ccm	—
2	95—98 °	6 „	3,5 „	—
3	98 °	23 „	—	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol ließen sich nach der Methode nicht mehr scharf trennen, es lassen sich demnach, wie LAZARUS angiebt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzu nahe bei einander liegen.

### Trockene Destillation.

Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntniss der Vorgänge kaum weiter gediehen, als daß man wußte, daß hierbei Wasser, theerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der Zeit wurde erkannt, daß hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits fand aber SAUSSURE,<sup>1</sup> daß beim Durchleiten von Alkohol oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren sich Naphtalin bildet.

LIEBIG und DUMAS fanden dann 1832, daß bei der Destillation essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten wird, und PERSOZ entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen. Seitdem hierauf

<sup>1</sup> GMELIN. 4. Aufl. 4. 552.



MITSCHERLICH<sup>1</sup> 1833 konstatiert hatte, daß bei der trockenen Destillation benzoësaurer Salze gleiche Volumina Benzoldampf und Kohlensäure erhalten werden, ist diese Operation zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten geworden.

Bei der trocknen Destillation verfährt man im allgemeinen so, daß man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelhöhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem unerwünschten Zusammensintern vorzubeugen, mischt man sie mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER<sup>2</sup> mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert ist der Vorschlag von JACOBSEN,<sup>3</sup> dem zu Destillierenden z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz werden die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, völlig vermieden. Die gleichmäßige Destillation vollendet sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, und die Glasretorten können immer wieder für neue Operationen benutzt werden.

Trockne Destillationen sind in der Regel sehr zeitraubend, weil man, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal destillieren darf, da man eine größere Quantität, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, stark überhitzen müßte. Hierzu trägt auch die Gestalt des gewöhnlich hohen länglichen Retortenbauches bei.

Dieser Mifsstand würde vermieden werden, wenn die zu destillierende Salzmischung auf einer Platte ausgebreitet, und die Destillationsprodukte trotzdem aufgefangen werden könnten. Die TER MEERSche Retorte<sup>4</sup> entspricht nun diesen Bedingungen sehr nahe. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen buttersauren und ameisensauren Kalkes in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillation 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und ROSSI<sup>5</sup> hatten früher durch 100 Destillation desselben Gemisches

<sup>1</sup> *Ann.* 9. 43. — <sup>2</sup> *M. Ch.* 1. 595. — <sup>3</sup> *B.* 12. 429.

<sup>4</sup> *B.* 9. 844. — <sup>5</sup> *Ann.* 158. 147.



zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung Fig. 9 ( $\frac{1}{4}$  der natürlichen Gröfse) hervor.

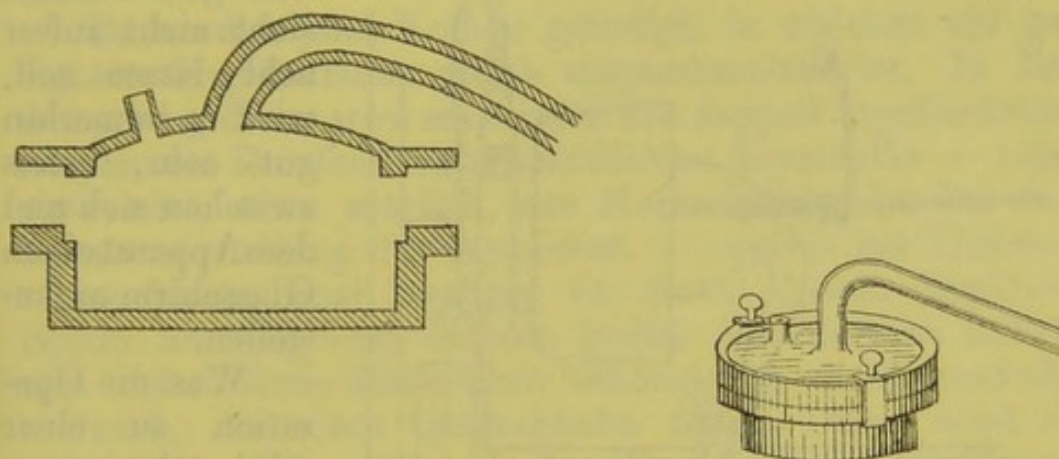


Fig. 9.

Auch führt man trockene Destillationen im luftverdünnten Raum aus. So mischten LELLMANN und REUSCH<sup>1</sup> orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium, und destillierten alsdann bei wenigen Millimetern Druck, worauf sie das gesuchte Orthocyanchinolin erhielten.

#### Destillation im luftverdünnten Raume.

Einen großen Fortschritt in der Kunst des Destillierens bezeichnet die Destillation im luftleeren Raum, eine heute ohne viele Mühe ausführbare Operation. Viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten Raum bekanntlich unzersetzt destillieren.

Merkwürdig ist es, daß gewöhnliche, nicht gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen, und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck ausgepumpt ist, durch den äußeren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden. Man

<sup>1</sup> B. 22. 1391.



kann sich also der gewöhnlichen Glasapparate bedienen, destilliere aber niemals über freier Flamme, sondern stets aus

Bädern. Da man eine gewisse Vorsicht nicht außer acht lassen soll, wird es immerhin gut sein, stets zwischen sich und dem Apparate einen Glasschirm aufzustellen.

Was die Operation zu einer sehr schwierigen macht ist, daß während der Destillation die Flüssigkeiten im Siedekolben derartig stoßen, daß sie mit Leichtigkeit bis ins Kühlrohr

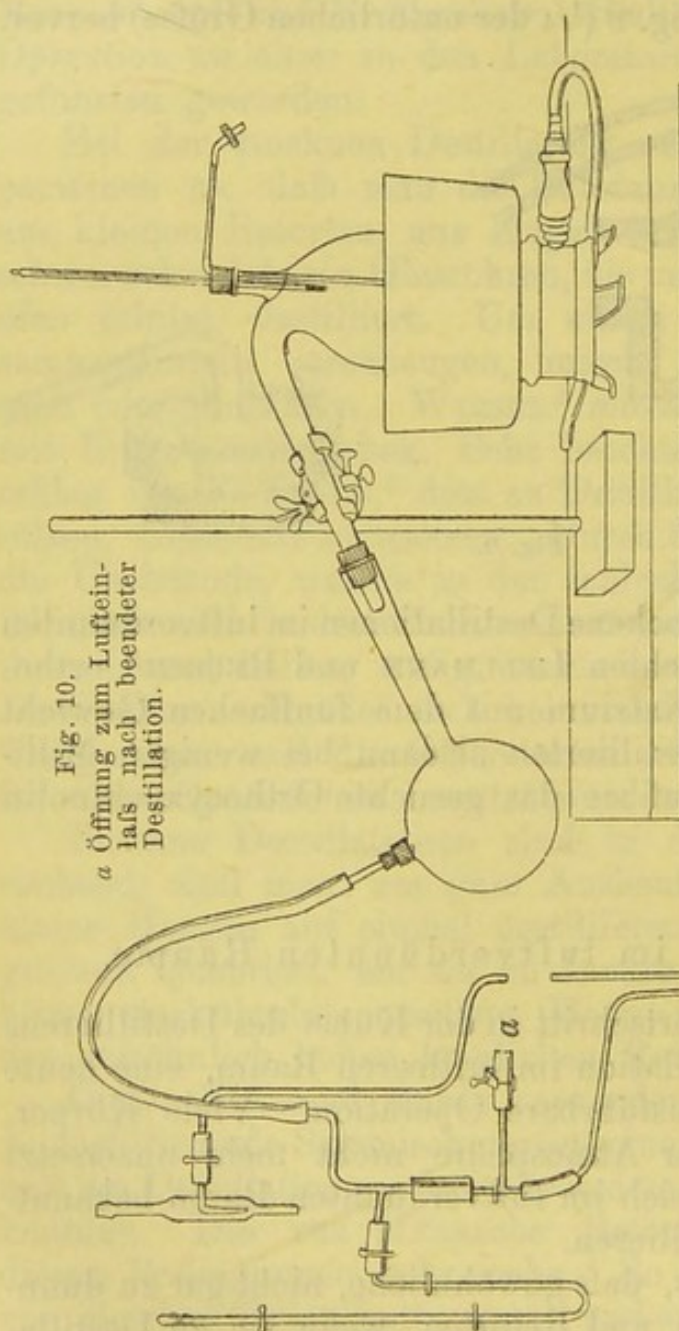


Fig. 10.  
a Öffnung zum Luft-  
einfuß nach beendeter  
Destillation.

geschleudert werden. ANSCHÜTZ<sup>1</sup> macht deshalb mit Recht in seiner Schrift darauf aufmerksam, daß erst die Erfindung DITTMARS aus dem

Jahre 1869, welche diesen Übelstand beseitigt, diese Art der Destillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat.

<sup>1</sup> Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bonn 1887.



DITTMARS Verfahren besteht einfach darin, daß während des Destillierens ein schwacher aber kontinuierlicher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird.

Es werden jetzt Kolben gefertigt, in welchen ein geeigneter Kapillarfaden gleich eingeschmolzen ist. In Ermangelung dieser wird man durch den doppelt durchbohrten Stopfen des Rundkolbens mit seitlichem Ansatzrohr — man verwendet, wenn möglich, nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung des Apparates — erstens das Thermometer führen, und zweitens ein Rohr, dessen kapillare Spitze bis möglichst an den Boden des Kolbens reicht. Am andern Ende dieses Rohr befindet sich ein Kautschukschlauch, der einen Quetschhahn trägt. Dieser wird so eingestellt, daß während der Destillation fortwährend ganz feine Bläschen durch die Flüssigkeit aufsteigen. Ist Luft ungeeignet, so läßt man Wasserstoffgas oder Kohlensäure eintreten.

Betreffs der Thermometer gilt das bei der gewöhnlichen Destillation bereits Gesagte.

Im allgemeinen ist es unnötig, Kühler einzuschalten, man verbindet die Retorte direkt mit der Vorlage, welche man in Eiswasser legt; höchstens schaltet man ein Glasrohr als Luftkühler ein.

Die allgemein benutzten Wasserluftpumpen können bei unvorsichtiger Handhabung oder durch sonst einen Zufall Veranlassung dazu geben, daß Wasser zurücktritt. Jedenfalls ist es gut einen Apparat einzuschalten, wie er im Königsberger Laboratorium im Gebrauch ist und welcher dies Vorkommnis völlig und selbstthätig ausschließt. Er besteht aus folgendem: Von der Luftpumpe geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr bis unter das Quecksilber. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage mindestens einen Meter. Mit ihm wird der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in dem zweiten Rohr in die Höhe steigen, da dieses aber



einen Meter lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt auf diese Art niemals durch eine Unregelmäßigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

Den Druck im Apparat liest man an einem abgekürztten Quecksilberbarometer ab. Das Quecksilber desselben wird, wenn es bei unvorsichtiger Handhabung des Apparates, also beim plötzlichen Aufheben des Vakuums an die obere Glaskuppe schlägt, diese sehr häufig absprengen und umhergeschleudert werden. Eine kleine Vorrichtung hat es ermöglicht, daß dieses früher bei Benutzung des Apparates durch Ungeübte sehr häufige Vorkommen seit Jahren nicht mehr eingetreten ist. Man läßt nämlich das Glasrohr ein wenig unterhalb der Kuppe sich sehr stark verengen, so daß das Quecksilber nun nicht mehr mit voller Kraft gegen diese schlägt, sondern sich vorher durch die Verengung hindurch zwängen muß.

Meistens ist es Gebrauch bei so niedrigem Druck, als die Luftpumpe herzustellen gestattet, zu arbeiten, doch sind die Ansichten über den zweckmäßigsten Druck, dessen man sich bedienen soll, noch geteilt.

KRAFFT<sup>1</sup> empfiehlt speciell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe geringfügige Schwankungen im Druck weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als bei sehr kleinen Pressionen, und unter welchem, wie er bemerkt, außerdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stößen siedender Flüssigkeiten kaum jemals auftritt, der aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug liegt. Um die Pressionen stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wieder herstellen zu können, schaltet er an passender Stelle zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche (Fig. 11) ein, welche bei genügender Größe zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäßig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also sozusagen als Vakuumreservoir fungiert. Kommuniziert

<sup>1</sup> B. 15. 1692.



nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoffgas oder Kohlensäuregasometer) vermittelt eines mit zwei Hähnen versehenen Apparates, deren äußerer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzufluß der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

Die Destillation im luftverdünnten Raume wurde anfangs auch noch dadurch sehr unbequem, daß bei fraktionierten Destillationen, und um solche handelt es sich doch meistens, der Apparat für jeden Wechsel der Vorlage ganz auseinandergenommen werden mußte. Von den vorgeschlagenen Hilfsapparaten, die dies unnötig machen sollen, ist der von LOTHAR MEYER<sup>1</sup> jedenfalls derjenige, der seine Aufgabe am besten erfüllt, zumal das Destillat nicht wie bei andern nötig hat durch Hähne zu passieren.

Das Gefäß *A* (Fig. 11) steht durch einen schrägen etwa 16 mm weiten Ansatz mit dem unteren Ende des Kühler *B* in Verbindung. In das obere ebenfalls etwa 16 mm weite Ende von *A* ist mittelst eines guten, sehr weichen Korkes, die Glasröhre *C* eingesetzt, deren unteres schräg abgeschnittenes Ende in das untere verengte Ende von *A* bei *a* gut eingeschliffen ist. Unterhalb dieses Schliffes ist *A* wieder etwas erweitert, um dann konisch nach unten auszulaufen, wo es ebenfalls schief abgeschnitten ist. An dieses konische Ende lassen sich Vorlagekolben *D* von beliebiger Halsweite ansetzen. Das Rohr *C* ist oben rechtwinkelig umgebogen, trägt im wagrechten Teile den Schwanzhahn *c* und läuft dann in einen Schlauchansatz aus. Ein ganz ähnlicher Hahn *b* ist seitwärts an *A* angesetzt. Statt dessen genügt auch ein einfacher Hahn oder gar nur ein Schlauchansatz, doch ist der Schwanzhahn nützlich für den Fall, daß ein Übersteigen der Flüssigkeit drohen sollte, dem man durch vorsichtiges Einlassen von Luft begegnen kann. Nach-

<sup>1</sup> B. 20. 1834.



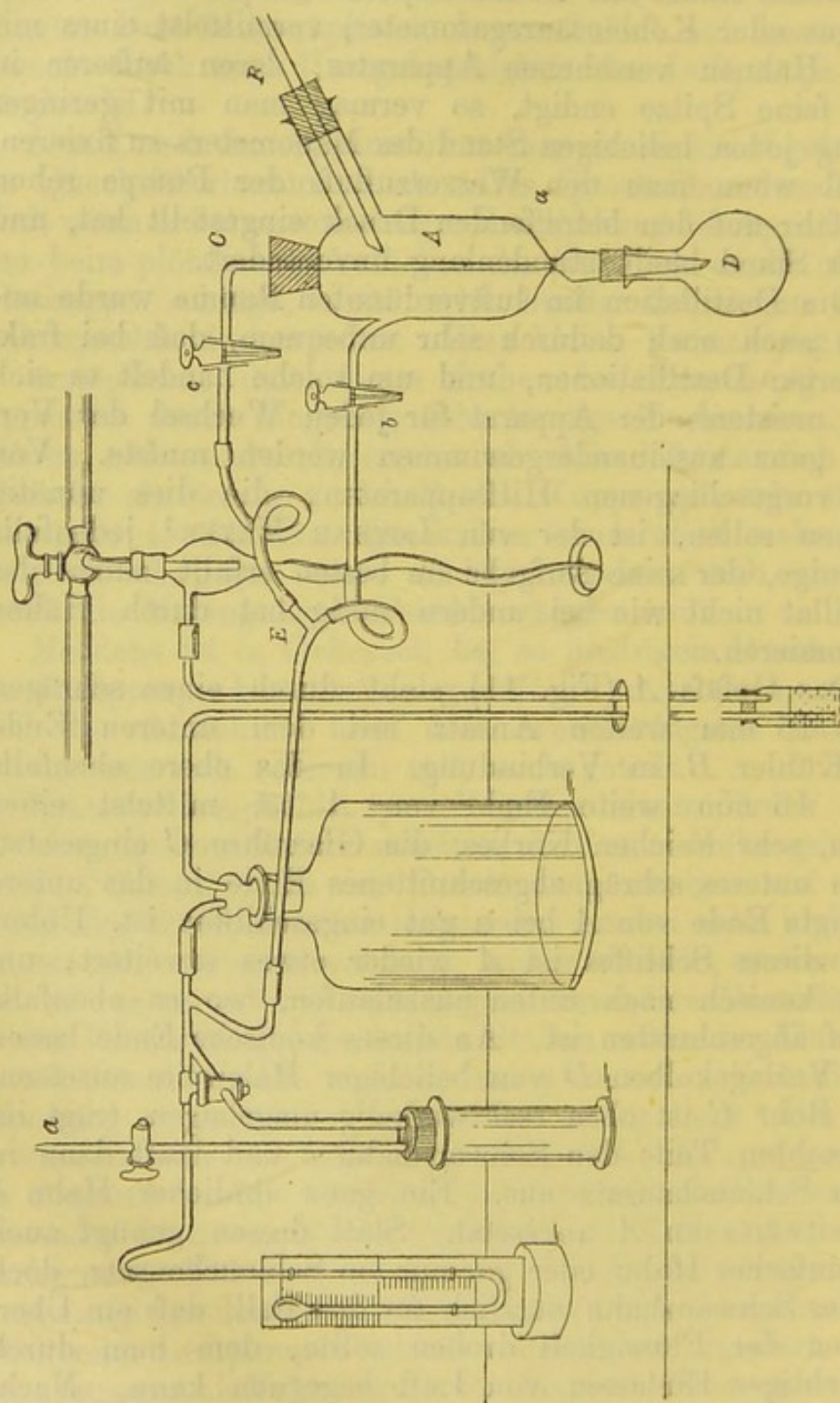


Fig. 11.

Kombination der Apparate von KRAFFT und LOTHAR MEYER.



dem alles zusammengesetzt, werden die beiden Hähne *b* und *c* mittelst enger dickwandiger Gummischläuche (1 bis 2 mm lichte Weite, 3 bis 4 mm Wandstärke) mit dem Dreiwegrohr *E* und dieses wieder mit Manometer, Luftpumpe etc. verbunden. Nachdem die Hähne *c*, *b* so gestellt sind, daß sie *A* und *D* mit der Pumpe verbinden, destilliert man, sobald genügend evakuiert ist. Soll eine Fraktion des Destillates abgesondert werden, so drückt man das Rohr *C* mit leiser Drehung abwärts, wodurch die Vorlage *D* von *A* abgesperrt wird. Das nachfolgende Destillat sammelt sich jetzt in *A* über dem Schliff. Um *D* wegnehmen zu können, dreht man nun den Hahn *c* so, daß Luft durch den Schwanz und durch *C* nach *D* einströmt. Nachdem darauf *D* entleert und gewechselt worden, wird der Hahn langsam um  $90^{\circ}$  gedreht, so daß er wieder *D* mit der Pumpe verbindet. Ist *D* ausgepumpt, so wird das inzwischen in *A* angesammelte Destillat durch Empordrehen von *C* in die Vorlage hinabgelassen, und das ganze Spiel beginnt von neuem.

Eine weitere Unbequemlichkeit bietet die Destillation im luftverdünnten Raum, wenn das Destillat sehr rasch erstarrt. Dabei verstopft der Apparat sich leicht, da man ihn an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, und eine solche läßt sich ja nicht umgehen, nicht von außen anwärmen kann. Für den Fall empfiehlt ANSCHÜTZ an das seitliche Rohr des Destillationskolbens sogleich eine passend geformte Erweiterung aus Glas anzublasen, hinter welcher erst die Verbindung mit der Luftpumpe durch Stopfen erfolgt. Diese dient dann als Vorlage, und einer etwaigen Verstopfung im engeren Teil kann durch Anwärmen von außen abgeholfen werden.

### Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit der Destillation verbindet sich öfters ein Durchleiten der Dämpfe und Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

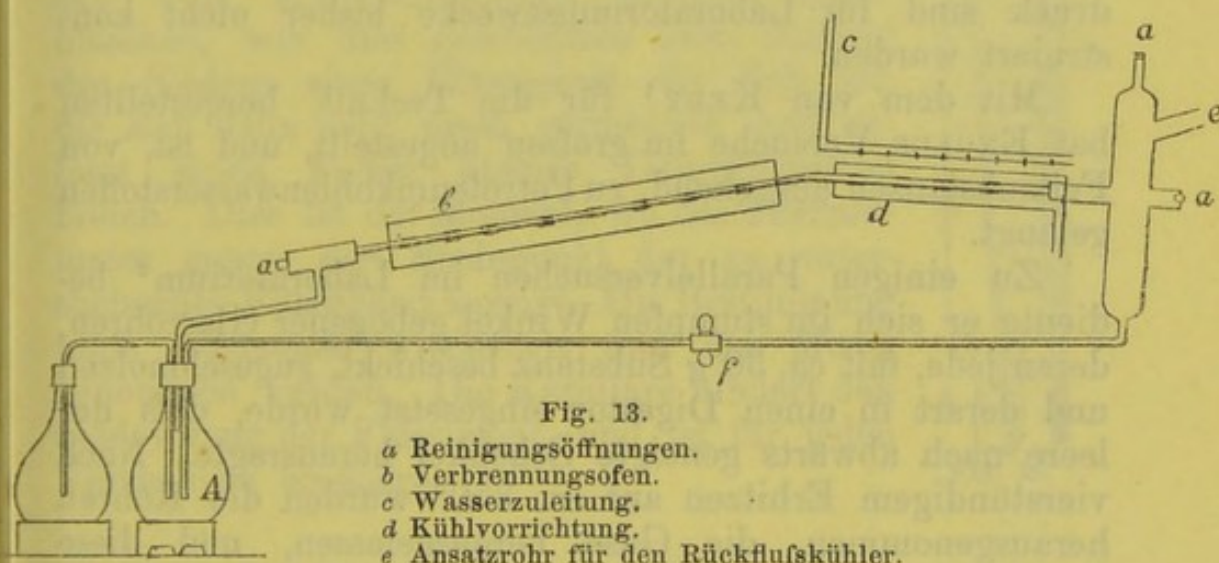
Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal ein glühendes Rohr passieren zu lassen, so erhitzt man ein eisernes







Gang ist, am einen Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa  $1\frac{1}{2}$  m langes 2 cm weites Eisenrohr eingelötet, welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo es den Ofen verläßt, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr einer bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre



durch Überrieselung mit Wasser gut gekühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 cm Durchmesser, welcher außer dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welchen die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An dieses letztere ist mittelst einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens endet, und die kondensierten Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht außerdem noch mit einem zweiten



leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäßen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der außerdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden ist, durch welche die Gase austreten müssen.

### Destillation unter Überdruck.

Eigentliche Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY<sup>1</sup> für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im großen angestellt, und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium<sup>2</sup> bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daß der leere nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen, und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produktes beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYSchen Apparate verlaufen.

### Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeit.

SIWOLOBOFF<sup>3</sup> empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Flüssigkeit zu bestimmen gestattet.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in diese Glasröhre

<sup>1</sup> D. R. P. 37728. — <sup>2</sup> B. 21. 1818. — <sup>3</sup> B. 19. 795.



ein Kapillarröhrchen ein, welches bei *A* zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt dann so, wie zur Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe dort).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einzelne Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, wo das Thermometer genau den Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung muß einigemal wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare hindert den Siedeverzug der Flüssigkeit, und ist für jeden Versuch zu erneuern.

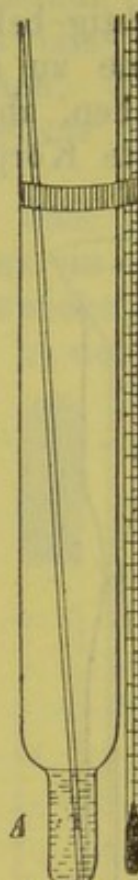


Fig. 14.

## Einschlufsröhren.

Will man Körper bei einer höheren Temperatur aufeinander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläßt, so muß man sie mit seltenen Ausnahmen (siehe Seite 15) in geschlossenen Apparaten erhitzen. Metallene Apparate, für den Zweck Autoklaven oder in kleinerem Zustande Druckflaschen genannt, brauchen hier nicht beschrieben zu werden. Ihre Anwendung ergibt sich aus den Apparaten selbst. Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen nicht in metallenen Apparaten, sondern einfach in Glasröhren gearbeitet.



Solche sogenannte Einschlussröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus, ohne zu springen. Kaliglas ist dem Natronglas vorzuziehen, aber nicht unbedingt nötig. Handelt es sich um feste Körper, so füllt man diese in das bereits auf einer

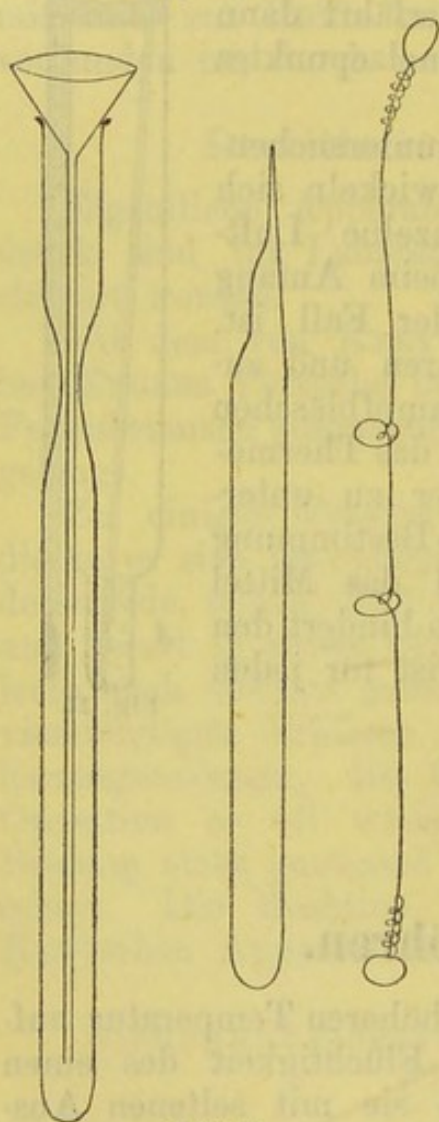


Fig. 15.

Seite geschlossene Rohr und schmilzt es zu. Bei Flüssigkeiten zieht man die nach der Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas aus und füllt das Rohr, indem man dieselben durch einen Trichter mit langem dünnen Halse einlaufen läßt. Es hängt ganz von dem beim Erhitzen zu erwartenden Druck ab, wie weit die Röhren gefüllt werden.

Beim Herausziehen des Trichters vermeidet man sorgfältig die Wand des Rohres an der zuzuschmelzenden Stelle zu verunreinigen, weil sonst das Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird. Dieses führt man so aus, daß man die verengte Stelle zu einer kapillaren Spitze auszieht, ohne daß das Glas an der Stelle gar zu dünnwandig wird.

Über das Erhitzen der Rohre siehe weiterhin.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation,

welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man bei demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, das Rohr vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa entwickelten Gase nicht weiter zu berücksichtigen, so öffnet man das Rohr so, daß man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch



schlägt, in einen Retortenhalter zwingt und hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt. Sobald das Glas erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermächtig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureißen.

Übermäßigen Gasdruck vermeidet man so, daß man nicht auf einmal alle gaserzeugende Substanz in das Rohr giebt. Veranlaßt Brom z. B. eine Entwicklung von Bromwasserstoffgas, so giebt man etwa nur  $\frac{1}{3}$  der im ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, giebt nun das zweite Drittel zu, schmelzt wieder zu u. s. f. Wird die starke Gasentwicklung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlaßt, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf  $200^{\circ}$ , läßt nach dem Erkalten den Druck heraus und fährt nun erst mit dem Erhitzen des wieder geschlossenen Rohres fort.

Nach STÄDEL<sup>1</sup> geschieht speciell bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden so, daß man die Spitze derselben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen entleeren sich die Röhren durch eine äußerst kleine Öffnung ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger Wiederholung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem Ausströmen der Gase bricht man die Spitze teilweise ab, um den Inhalt des Rohres entleeren zu können.

Ist derselbe fest, aber in irgend einem Lösungsmittel nicht gar zu schwer löslich, so bekommt man ihn am besten, nämlich ohne jeden Schaden für das Rohr, so heraus, daß man dieses mit dem Lösungsmittel anfüllt, und in einem weiten Becherglase mit der Spitze unter dem Lösungsmittel umgekehrt hinstellt. Durch die Ein-

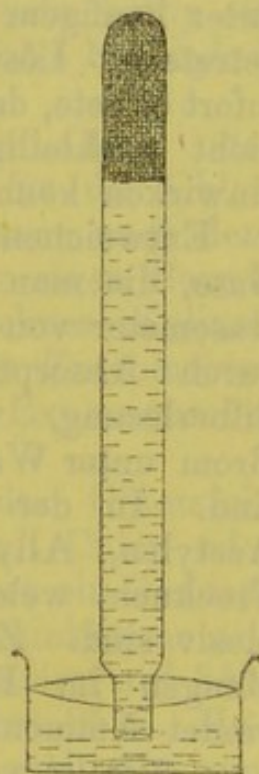


Fig. 15.

<sup>1</sup> Ann. 195. 190.

Lassar-Cohn.



wirkung des Lösungsmittels auf den Körper bildet sich eine Lauge, welche durch ihre Schwere heruntersinkt, während immer wieder weniger gesättigtes Lösungsmittel an ihn herantritt und ihn in kurzem selbstthätig gänzlich löst.

Das Öffnen von Röhren in warmem Zustande habe ich nur einmal erwähnt gefunden. EINHORN<sup>1</sup> berichtet, daß, nachdem er 10 g Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt war, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung erwärmt hatte, er das warme Rohr sofort öffnete, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken könnte.

Entweichen beim Öffnen eines zugeschmolzenen Rohres Gase, die man untersuchen will, so fängt man sie in einem Gasometer von passender Größe auf und leitet sie dann durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakalischer Silberlösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlösung, Brom unter Wasser, Kalilauge oder Barytwasser beschickt sind. In der ammoniakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen etc. Niederschläge, die nach dem Trocknen, welches im Vakuum erfolgen muß, sehr explosiv sind. Zu ihrer Analyse zersetzt man abgewogene Mengen im Porzellantiegel mit Salzsäure. Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst man mittelst verdünnter kalter Kalilauge, hinterbleibt ein Öl, so ist dieses ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen. Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung treten kann, ergiebt Kohlensäure, Ferrosulfatlösung absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur durch quantitative Analyse bestimmt werden, läßt sich aber im allgemeinen aus der Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen feststellen.

CARIUS<sup>2</sup> empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase aufgefangen werden sollen, folgendes:

<sup>1</sup> B. 16. 2208. — <sup>2</sup> Ann. 169. 319.



In ein Melsrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch bis über die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauches wird fest auf ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter nach oben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch trägt, in welchen die Spitze des Versuchsrohrs unter der Sperrflüssigkeit fest eingeschoben wird, so daß das kapillare Ende des Rohres bis in die gebogene Glasröhre hineinreicht. Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Rohres strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.

Will man im zugeschmolzenen Rohr Chlor oder Ammoniak entwickeln, so verfährt man für die Chlorentwicklung so: Man übergießt die Substanz nach dem Einfüllen mit Salzsäure und bringt darüber einen Bausch aus Glaswolle. Auf diesen kommt trocknes Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat. Nach dem Zuschmelzen des Rohres und Einlegen desselben in den Explosionsofen beginnt alsdann die Chlorentwicklung.

Zur Ammoniakentwicklung dient das Chlorzinkammoniak oder Bromzinkammoniak, die mit Chlor- oder Bromammonium gemischt werden. So liefert ein Gemisch von 1 Teil  $\alpha$  m-Xylenol, 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium, durch 40 Stunden auf  $340^{\circ}$  erhitzt, Xylidin<sup>1</sup> in einer Ausbeute von etwa 25%. Man erhält Chlorzinkammoniak<sup>2</sup> nach MERZ und MÜLLER, indem man durch in einer Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trocknes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung läßt man im Gasstrom erkalten. So dargestellt bildet es eine durchsichtige, feste, an der Luft nicht zerfließliche Masse von der Zusammensetzung  $\text{Zn Cl}_2(\text{NH}_3)_2$ . Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken muß. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dar-

<sup>1</sup> MÜLLER. B. 20. 1039. — <sup>2</sup> B. 19. 2902.



gestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ebenfalls  $\text{Zn Br}_2(\text{NH}_3)_2$ .

Will man den Druck in Einschlussröhren bestimmen, so kann man sich des von REYCHLER<sup>1</sup> angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der inneren Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des

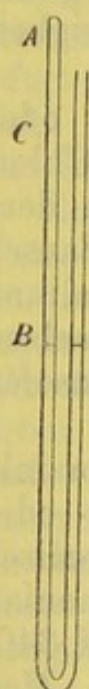


Fig. 16.

Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge  $L$  der Luftsäule  $AB$  gemessen, die Temperatur  $t$  und den Luftdruck  $P$  abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe  $C$ . Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück  $AC = L'$  gemessen, welcher dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur  $t'$  des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu  $P'$ -Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird  $h'$ -Millimeter.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L \cdot P \cdot (1 + \alpha t')}{L' (1 + \alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge  $L'$  nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleichs halber in Autoklaven angestellte Ver-

<sup>1</sup> B. 20. 2461.



suche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Druckes durch das Manometer des Apparates.

Sehr zu empfehlen ist die DRECHSELSche Methode zur Anstellung von Versuchen im zugeschmolzenen Rohr im kleinen.<sup>1</sup>

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre von etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 cm betragen, der Kapillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein weites und langes Proberöhrchen mittelst eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen schlecht schließenden Korkstopfens fest ein, so daß das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Proberöhrchens entfernt bleibt, in letzteres giebt man eine je nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, daß das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineinragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, daß das ganze Versuchsröhrchen nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen umspült werden, ohne daß jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmäßig unter einen Abzug und läßt dessen Fenster herunter. Da die gläsernen Gasleitungsröhren erfahrungsmäßig einen hohen Druck aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten, sollte sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwefeldampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeutende. Hat man sich aber durch solche Versuche im kleinen erst über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es natürlich hernach viel leichter, für

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 135. 422.



Versuche in größerem Maßstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

Das Erhitzen der Einschlussröhren erfolgt in eisernen Röhren, die im Explosionsofen erhitzt werden. Damit man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gefahr des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröhren wieder herausziehen kann, legt man um jedes Einschlussrohr in der in der Zeichnung angegebenen Art einen dünnen Messingdraht.

An den Explosionsofen sind nach BABO<sup>1</sup> folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er muß ermöglichen, mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und es müssen hierbei die einzelnen Röhren möglichst gleichmäßig erhitzt werden.

2. Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, und soll der Apparat so eingerichtet sein, daß ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden, ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Es ist zu empfehlen Gasdruckregulatoren einzuschalten.

Diese werden, um das beiläufig zu erwähnen, auch für Luftbäder und ähnliche Zwecke gute Dienste leisten. MEYER<sup>2</sup> empfiehlt ganz besonders die GIROUDSchen Rheometer.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei einer Explosion auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

---

<sup>1</sup> B. 13. 1219. — <sup>2</sup> B. 17. 478.



## Entfärbung von Flüssigkeiten.

Schon im vorigen Jahrhundert hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der Kohle erkannt.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP<sup>1</sup> warnt besonders vor eisenhaltigen Präparaten.

Die Entfärbung wird durch Kochen der Flüssigkeit mit der Tierkohle bewirkt, das manchesmal stundenlang fortgesetzt werden muß.<sup>2</sup> Zu beachten ist, daß Tierkohle oft nicht unbeträchtliche Mengen von Substanz zurückhält. Manche Körper, wie Alkaloide und Bitterstoffe, kann man sogar mittelst derselben gewinnen.

GEUTHER<sup>3</sup> verfuhr dazu z. B. folgendermaßen: Er kochte einen Auszug der Kalmuswurzel so lange mit Tierkohle, bis der Geschmack erwies, daß diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr durch Auskochen mit Alkohol von 99% die aufgenommenen Bitterstoffe wieder.

Außer durch Tierkohle entfärbt man auch durch schweflige Säure; KNORR<sup>4</sup> entfärbte so die methylalkoholische Lösung des 1-Phenyl-2,3-dimethyl (5) pyrazolon (Antipyrin). Auch entfärbt der Zusatz weniger Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat viele Flüssigkeiten vollständig.

---

## Filtrieren.

Für das Filtrieren gilt das von anorganischen Arbeiten her bekannte Verfahren. Zur Beschleunigung der Operation bedient man sich der Luftpumpen. Bei organischen Arbeiten kommen aber viele Niederschläge in größeren

---

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 185. — <sup>2</sup> *Ann.* 240. 169. — <sup>3</sup> *Ann.* 240. 94.

<sup>4</sup> *B.* 17. 549.



Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen.

In solchen Fällen kolirt man die Flüssigkeit, was man nach GENTELE<sup>1</sup> in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läßt man starke fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann 2 hervorragende Schnurenden.

Den zugehörigen Filterraahmen verfertigt man aus 4 Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seite der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, daß sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, daß jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, daß das Filtertuch frei hängt, und ein Gefäß darunter gesetzt werden kann. Zum Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäß derart auf, daß die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem Gefäß befindet. Alsdann gießt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch. Das anfangs trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat ganz klar ist. Man beschleunigt wenn nötig das Durchlaufen dadurch, daß man mit einem Spatel den festen Brei von außen nach innen schiebt, so daß die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies thut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen

---

<sup>1</sup> Farbenfabrikation.



sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

Man hat jetzt auch Filterpressen in für Laboratorien geeigneter Gröfse, das Arbeiten mit ihnen ergibt sich aus ihrer Konstruktion.

---

## Kristallisation.

Die Überführung organischer Körper in Kristalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man entweder heifs mit der umzukristallisierenden Substanz, die dann beim Erkalten auskristallisiert, oder man läfst das Lösungsmittel allmählich verdunsten, wobei sie sich ebenfalls kristallisiert ausscheidet.

Kristalle werden auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden der Kristallgewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

Als Lösungsmittel benutzt man etwa folgende oder passende Gemische der folgenden, die bei ihrer Anwendung im speciellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, dafs sie ohne chemische Einwirkung auf die umzukrystallisierenden Substanzen sind:

**Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniakwasser.**

**Aceton, Äther, Alkohol** nebst seinen Homologen, sowie dem Methylalkohol, wobei Mischungen von Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis Verwendung finden, Anilin.

**Benzol** nebst seinen Homologen Toluol, Xylol, sowie dem Cumol.<sup>1</sup>

**Chloroform.**

**Eisessig** und Essigsäure, Essigäther.

**Petroläther, Phenol.**

**Schwefelkohlenstoff.**

---

<sup>1</sup> B. 17. 2812.



In viel selteneren Fällen sind angewendet worden: Fluorwasserstoffsäure,<sup>1</sup> Glycerin, Kreosol, Naphtalin, Nitrobenzol, Petroleum, Phosphoroxychlorid,<sup>2</sup> Pyridin,<sup>3</sup> Terpentin, Wallrath.<sup>4</sup>

Betreffs der einzelnen Lösungsmittel wäre folgendes zu bemerken.

Hat man Substanzen aus **Wasser** umzukristallisieren, auf die der Sauerstoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei vielen Aminen der Fall, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zu.

Heiße **Salzsäure** erweist sich sehr brauchbar, weil sie viele Harze ungelöst läßt, so kristallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle Harze ungelöst zurückbleiben.

Konzentrierte **Schwefelsäure** vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Kristallisationsmittel versagen. BAEYER<sup>5</sup> erhielt z. B. mit ihrer Hilfe die Bichlorhydrilsäure in kristallisierter Form, als er dieselbe in der konzentrierten Säure löste, und sie durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausfällte.

**Äther** vermag, wenn auch sehr selten, als Kristalläther sich mit abzuscheiden. So erhielten FISCHER und ZIEGLER<sup>6</sup> Kristalle des Pseudoleukanilin, welche Kristalläther enthielten. Man thut gut, ätherische Lösungen, bevor man sie verdunsten läßt, mit Chlorcalcium zu trocknen, damit den Kristallen nicht das beim Verdunsten des feuchten Äthers zurückbleibende Wasser anhaftet.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, daß außer Wasser auch **Alkohol** als Kristallalkohol in Verbindungen eintreten kann, eine Beobachtung, die nicht nur Aufsehen, sondern auch anfangs Widerspruch erregte.<sup>7</sup> Dagegen scheint HESSE in einem Nebenalkaloïd des Chinins, dem Conchairamin<sup>8</sup>  $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$  den ein-

<sup>1</sup> B. 12. 581. — <sup>2</sup> B. 18. R. 22. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 148. 300.

<sup>4</sup> B. 4. 334. — <sup>5</sup> Ann. 127. 26. — <sup>6</sup> B. 13. 673.

<sup>7</sup> EINBRODT. Ann. 65. 120. — <sup>8</sup> Ann. 225. 247.



zigen Körper bisher aufgefunden zu haben, welcher zugleich mit Alkohol + Wasser kristallisiert.

**Amylalkohol** ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sonst kaum kristallisiert zu erhaltende Verbindungen. So kristallisierte NIEMENTOWSKY<sup>1</sup> das in allem schwerlösliche m-Methyl-o-Uramidobenzoyl aus diesem Mittel um, aus dem es beim Erkalten der Lösung in Nadeln ausfiel.

**Benzol** vermag als Kristallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,<sup>2</sup> daß Thio-p-tolylharnstoff seine 3 Mol. Kristallbenzol noch nicht nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° ganz verloren hatte, und

**Chloroform**, welches gewöhnlich etwas Alkohol enthält, von dem es, wenn nötig, durch Waschen mit Wasser befreit wird, verhält sich ebenso. Das Triazin des Benzols<sup>3</sup> von der Formel  $C_{27}H_{18}N_6$  kristallisiert z. B. mit einem Molekül, das Colchicin<sup>4</sup> mit 2 Mol. und das Leukonditoluylenchinoxalin<sup>5</sup> mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung erst bei 140° völlig entweicht.

Hat man Körper aus **Eisessig** oder **Essigsäure** umkristallisiert, so befreit man die Krystalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungsmittels, indem man sie, wenn möglich, im LIEBIGSchen Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet, oder im Vakuum neben Natronkalk<sup>6</sup> stehen läßt, aber es genügt auch, den Eisessig neben Kalihydrat<sup>7</sup> im nichtevakuierten Exsiccator verdunsten zu lassen.

Das **Naphtalin** hat WITT<sup>8</sup> zum Umkristallisieren des sonst nicht kristallisiert zu erhaltenden  $\alpha$   $\beta$ -Naphtazins benutzt. Er löste dieses in siedendem Naphtalin und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol aus, worauf das Azin kristallisiert zurückblieb.

Als **Petroläther** wird man am besten diejenigen

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 148. 22. — <sup>2</sup> *B.* 20. 669. — <sup>3</sup> *B.* 20. 325.

<sup>4</sup> *M. Ch.* 7. 571. — <sup>5</sup> *B.* 19. 776. — <sup>6</sup> *Ann.* 228. 303.

<sup>7</sup> ERLÉNMEYER. *B.* 14. 1867. — <sup>8</sup> *B.* 19. 2795.



Fractionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.<sup>1</sup>

**Phenol**, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, bisher aber viel zu wenig für Kristallisationszwecke verwendet wird, hat WITT<sup>2</sup> in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, kristallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Abscheidung von in Nadeln kristallisierendem Eurhodol.

Das den Kristallen anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

Im Falle heißgesättigte Lösungen schon während des Filtrierens durch die Abkühlung Kristalle ausscheiden, welche das Filter verstopfen, muß man sich der Heißwasserfilter bedienen.

Viele Körper fester (auch flüssiger Natur) können aus ihren wässrigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten der Flüssigkeit oder durch Auskristallisieren, sondern auch dadurch gewonnen werden, daß man das Wasser durch Zusätze in eine Lösung verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Körper dienen Kochsalz (weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg **Aussalzen** genannt wird), Glaubersalz, Kaliumkarbonat (so scheidet sich aus alkoholhaltigem Wasser der Alkohol als obenschwimmende Schicht ab, wenn in die Flüssigkeit genügend Pottasche eingetragen ist). BAEYER<sup>3</sup> löste z. B. Amidindigo in verdünnter Salzsäure, neutralisierte mit Soda und fällte ihn durch Natriumacetat wieder aus, und in derselben Weise kam er zu reinem Amidophtalsäureäther.<sup>4</sup>

Anders verfährt man bei alkoholischen, ätherischen Lösungen u. s. w. So setzt man zu alkoholischen

<sup>1</sup> LIEBERMANN. *B.* 23. 142. — <sup>2</sup> *B.* 19. 2791. — <sup>3</sup> *B.* 12. 1317.

<sup>4</sup> *B.* 10. 1079.



Lösungen, wenn der gelöste Körper in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist, so lange Wasser, bis eine schwache Trübung eintritt, worauf sich in kurzem gut ausgebildete Kristalle abzuscheiden pflegen. Viel häufiger wird jedoch das Verfahren bei ätherischen Lösungen angewendet, die man mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr große Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unlöslich ist. Auch wird man öfters vorteilhaft davon Gebrauch machen, Phenollösungen mit Alkohol zu versetzen<sup>1</sup> u. s. w.

Kristalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man größere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel verschließen wird.

Hat man nur wenige Kristalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermangelung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Preßt man die Kristalle zwischen Filtrierpapier, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wieder gewinnen.

Für **Extraktionen** sind eine Unzahl von Apparaten vorgeschlagen, von denen hier nur zwei erwähnt werden sollen, mit denen man in fast allen Fällen zum Ziele gelangen wird.

Der Apparat von MAHLY<sup>2</sup> (Fig. 17) zeichnet sich durch große Einfachheit aus. Als cylindrisches Gefäß *A* kann der Überrest eines zerbrochenen LIEBIGSchen Kühlers dienen, und, indem man die zu extrahierende Substanz auf das Faltenfilter bringt, verbindet man mit der Extraktion zugleich die Filtration. Dies ist namentlich dann nütz-

<sup>1</sup> JAPP und HOOKER. *B.* 17. 2403. — <sup>2</sup> *Ann.* 175. 81.





Fig. 17.

lich, wenn man quantitativ extrahieren will. Bei der meist angewendeten Art des Verschlusses mit einem Baumwollen-

oder Glaswollenstopfen mengt sich das zu extrahierende Pulver mit der Wolle und ist davon nicht mehr zu trennen.

Für Extraktion mit kaltem Äther ist der Apparat von REINSCH<sup>1</sup> (Fig. 18) sichereiner der besten. Von *A* aus destilliert der Äther durch *B* nach dem Kühler hinauf. Aus diesem läuft er in den auf das Rohr *D* lose aufgesetzten Behälter *C*, der die zu extrahierende Masse enthält, und gelangt durch das Rohr *D*, welches mit einem Verschluss versehen ist, der das Entweichen dampfförmigen Äthers verhindert, wieder nach *A*.

Manche Körper, die an und für sich schlecht oder gar nicht kristallisieren, kristallisieren sehr gut in Form ihrer **Acetyl-** resp. **Benzoyl-derivate**. Man führt die hierzu brauchbaren Körper ins Acetylderivat über, indem man sie nach LIEBERMANN'S<sup>2</sup> Vorschlage mit Essigsäureanhydrit unter Zusatz von entwässertem (geschmolzenem) Natriumacetat längere Zeit am Rückflusskühler oder unter Zusatz von Chlorzink, siehe S. 173, kocht. Das Benzoylderivat erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid.

Auch ganz unbeständige Körper können so in luftbeständige Derivate

<sup>1</sup> *Ch. Z.* 1889. 94. — <sup>2</sup> *B.* 11. 1619.



übergeführt werden. So erhielt LIEBERMANN<sup>1</sup> das Indigweiß in Form seiner Acetylverbindung in luftbeständigen Kristallen, als er mit der Reduktion des Indigo zugleich dessen Acetylierung verband. Er verwendete auf 1 Teil der zu reduzierenden Substanz 2 Teile Natriumacetat und 3 Teile Zinkstaub und kochte längere Zeit mit 10 bis 15 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler.

Ähnlich verfuhr NIETZKI<sup>2</sup> bei der Darstellung des Chlorhydrats des Diacetylsafranins. Weil die freie Base

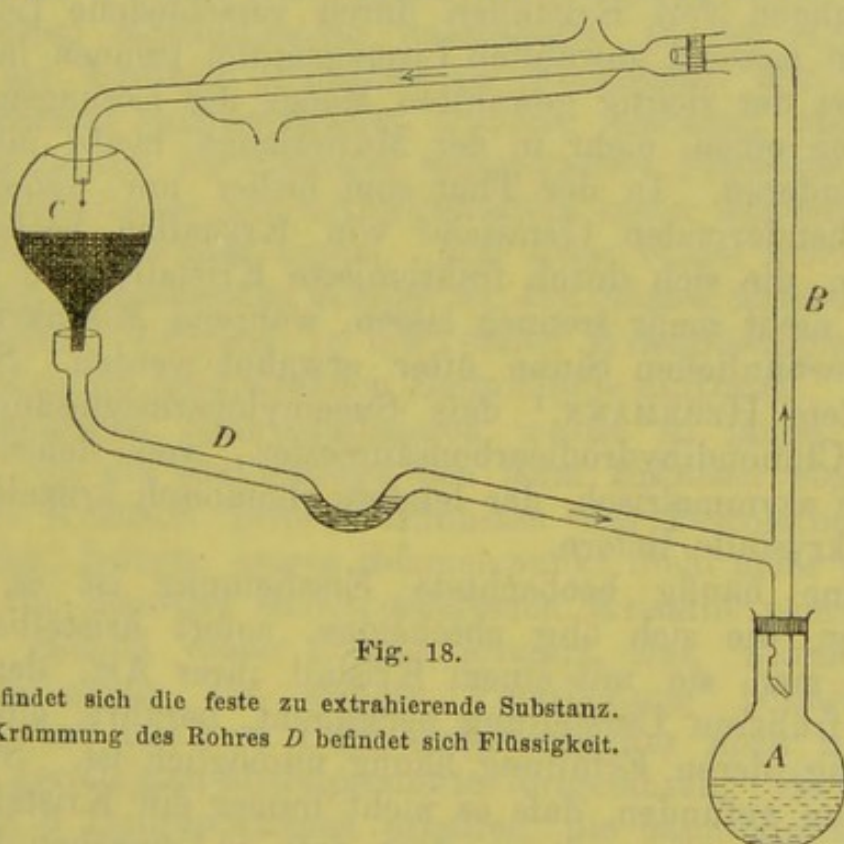


Fig. 18.

In C befindet sich die feste zu extrahierende Substanz.  
In der Krümmung des Rohres D befindet sich Flüssigkeit.

schwer zugänglich ist, mischte er das Chlorhydrat derselben mit trockenem Natriumacetat und erhitze es mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Findet eine Reduktion der Körper nach stattgehabter Acetylierung statt, so können natürlich trotz des Acetylrestes sehr unbeständige Körper erhalten werden. So ging das Reduktionsprodukt, welches BAEYER<sup>3</sup> bei Reduktion von Acetylisatin mit Zinkstaub und Eisessig

<sup>1</sup> B. 21. 442. — <sup>2</sup> B. 16. 468. — <sup>3</sup> B. 12. 1309.



erhielt, an der Luft wieder schnell in Acetylisatin über.

Zweck jeder Kristallisation ist die betreffende Verbindung möglichst in **chemisch reinem Zustande** darzustellen. Ist dies durch eine einmalige Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkristallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurückgeblieben sind. Dabei geht man von der Annahme aus, daß sich Mischungen von Kristallen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Lösungsmittel trennen lassen; daß bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von den einen mehr in der Mutterlauge bleibt als von den anderen. In der That sind bisher nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Kristallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Kristallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, während Mischkristalle im gewöhnlichen Sinne öfter erwähnt werden. So beobachtete HERRMANN,<sup>1</sup> daß Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydrodicarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch kristallisiert, Mischkrystalle liefern.

Eine häufig beobachtete Erscheinung ist es, daß Körper, die sich ölig abscheiden, sofort kristallisieren, wenn man sie mit einem Kristall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung her stammt, berührt; eine Bedingung, deren Erfüllung häufig unmöglich ist. STÄDEL hat nun gefunden, daß es nicht immer ein Kristall derselben Art sein muß, sondern daß in manchen Fällen schon ein solcher von einer ähnlichen chemischen Konstitution geeignet ist, die Kristallisation einzuleiten. So brachte er das für unkristallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei  $-80^{\circ}$  noch nicht erstarren sollte, zum Kristallisieren, als er nach dem Abkühlen auf  $-18^{\circ}$  einen winzigen Phenolkristall hineinwarf.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes und in bestimmtem Sinne geleitetes Um-

<sup>1</sup> B. 19. 2235.



kristallisieren zu chemisch reinen Körpern zu gelangen. Dies Verfahren wird dann als fraktionierte Kristallisation bezeichnet.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa man *mutatis mutandis* in solchen Fällen zu verfahren hat.

SCHWALB<sup>1</sup> verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte die trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Produkte der Verseifung des Waxes wurden einer systematisch durchgeführten fraktionierten Kristallisation unterworfen in der Art, daß die am höchsten schmelzenden Fraktionen mit reinem Petroläther umkristallisiert wurden, während zum Umkristallisieren der niedriger schmelzenden Produkte immer die Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in den letzten Mutterlaugen angehäuft, während in den ersten Kristallisationen die am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Dieses systematische Umkristallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle beim Verdunsten des Petroläthers ein Produkt lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der zuerst erhaltenen Kristalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde diese Kristallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und mit dem Umkristallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte fortgefahren. So wurden zuerst 3 Hauptportionen erhalten, die dann ihrerseits in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde außer vielen anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskristallisierten und der beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Kristalle übereinstimmte, war es aber nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzukristallisieren.

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht

<sup>1</sup> *Ann.* 235. 110.



umkristallisieren lassen, so muß man versuchen, indem man von reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne Umkristallisieren möglichst analysenrein zu erhalten. HERTH<sup>1</sup> verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids.

Außer durch die Analyse lassen sich Kristalle **auf kristallographischem Wege** identifizieren. Ja, da die Analysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel die gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere u. s. w. Verbindungen durch nichts sicherer als durch die kristallographische Untersuchung voneinander unterschieden werden. Kristalle, welche für derartige Untersuchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht groß sein, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer befestigen lassen, aber sie sollen glatte, gut spiegelnde Flächen und scharfe Kanten besitzen. —

Im Anschluß an das Vorhergehende möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß kalt gesättigte Boraxlösung ein Lösungsmittel namentlich für viele sonst wasserunlösliche Farbstoffe ist. Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher das Santalin völlig aus, welches aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden kann. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von PALM<sup>2</sup> her.

### Dialyse.

Ein sehr wenig benutztes Verfahren, um kristallisierbare Körper von nicht kristallisierenden (Harzen und ähnlichen) zu trennen, bildet die Dialyse von GRAHAM.<sup>3</sup>

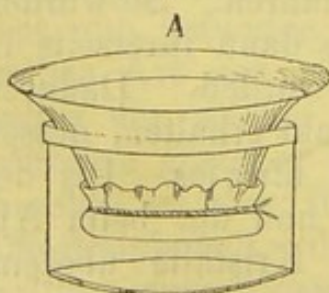


Fig. 18.

Will man ein Gemisch von kristallisierbaren und nicht kristallisierbaren Substanzen durch Dialyse trennen, so bringt man die Flüssigkeit in ein flaches Gefäß, dessen Boden mit Pergamentpapier oder tierischer Haut überbunden ist. Dann läßt man diesen Dialysator auf einer passend gewählten Flüssigkeit schwimmen, welche sich in einem größeren Gefäße befindet. Nach gewisser

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 89. — <sup>2</sup> *Z. A.* 22. 324. — <sup>3</sup> *J. Ch.* III. 60 u. 257.



Zeit, zumal wenn im äusseren Gefäß sich viel Flüssigkeit befindet, ist fast die Gesamtmenge der kristallisierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm des Verfahrens kann folgendes hingestellt werden.

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion die Membran recht groß und bringt die specifisch schwerere Flüssigkeit in das innere Gefäß, das so im Wasser hängt, daß die Membran nicht nach innen hinein gedrückt wird.

Höhere Temperatur, sowie öfteres, nicht zu starkes Schütteln beschleunigt den Verlauf. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den Inhalt von *A* nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

---

## Molekulargewichtsbestimmungen.

Man führt zur Zeit Molekulargewichtsbestimmungen organischer Körper aus:

- a) mittelst der Dampfdichte;
- b) mittelst der RAOULTSchen Methode der Gefrierpunktserniedrigung.

a) Nach dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz verhalten sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. Dies ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viel Moleküle vorhanden sind. Folglich findet man das Molekulargewicht aller unzersetzt gasförmigen Substanzen, wenn man das specifische Gewicht ihres Gases mit dem des Wasserstoffgases, als des einfachsten Körpers, vergleicht. Da aber das specifische Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 gesetzt wird, sein Molekulargewicht aber gleich 2 ist, weil das Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen H besteht, muß man, um die Molekulargewichte vergleichen zu können, die gefundenen specifischen Gewichte der Gase mit 2 multiplizieren.



Die specifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Temperatur konstanten Gase findet man durch direkte Wägung, mit der auch zugleich ihr Molekulargewicht festgestellt ist. Da wir keine Wagen besitzen, welche heisse mit den Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefässe direkt zu wägen gestatten, so muß für alle bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmigen Körper, die aber durch Erwärmen in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, die direkte Wägung umgangen werden. Diesem Zwecke dienen die Methoden der Dampfdichte, welche das durch Wägung nicht feststellbare specifische Gewicht der Substanzen im Gaszustande durch Rechnung zu finden ermöglichen.

Die Anzahl der für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden ist sehr groß. Nachstehend sollen diejenigen beschrieben werden, die von VICTOR MEYER,<sup>1</sup> dem wir die bequemsten Verfahren verdanken und dessen Ansichten auf diesem Gebiete jeder als ausschlaggebend betrachten wird, empfohlen und betreffs ihrer Anwendung in folgender Art geordnet worden sind.

1. Für Körper, die nicht höher sieden als ca.  $260^{\circ}$ , und welche eine Erhitzung bis auf ca.  $30^{\circ}$  über ihren Siedepunkt ertragen, wird das von VICTOR MEYER beschriebene Quecksilberverdrängungsverfahren angewandt, welches in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, die kleine Menge Quecksilber, die es erfordert (ca. 35 ccm), und die Einfachheit der Operation als bequem und für diesen Zweck am geeignetsten erscheint; natürlich vorausgesetzt, daß die Substanzen Quecksilber nicht angreifen. Als Erhitzungsmittel dienen Wasser, Xylol, Anilin, Äthyl- und Amylbenzoat, sowie Diphenylamin.

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind, oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher sieden als  $310^{\circ}$ , und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von HOFMANN untersucht.

<sup>1</sup> B. 15. 2777.



3. Für schwer flüchtige auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen  $260^{\circ}$  und  $420^{\circ}$  siedend, wird das von VICTOR MEYER beschriebene, auf Verdrängung von Woodseher Legierung beruhende Verfahren angewendet.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das VICTOR MEYERSche Luftverdrängungsverfahren.

5. In denjenigen Fällen, in denen schwerflüchtige Körper nur bei vermindertem Druck resp. unterhalb ihres wahren Siedepunktes unzersetzt verdampfen, wird man an Stelle des damals empfohlenen von HABERMANN<sup>1</sup> modifizierten DUMASSchen Verfahrens das ganz neuerdings von ROBERT DEMUTH und VICTOR MEYER<sup>2</sup> angegebene Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur benutzen.

Ausführung von 1.<sup>3</sup> Die Heizflüssigkeit, von welcher man nicht mehr als 50—60 ccm bedarf, kommt in den dünnwandigen Glaskolben, dessen Kugel ca. 80 ccm faßt, während der Hals bei einer Länge von 750 mm einen Durchmesser von etwa 42 mm hat. Bei häufig wiederholter Benutzung dieser Glasmäntel machte sich der Übelstand geltend, daß die Kugeln derselben, durch häufige Erhitzung und Abkühlung empfindlich gemacht, wiederholt sprangen. Zur Vermeidung dessen empfiehlt VICTOR MEYER<sup>4</sup> folgende kleine Vorrichtung. Die Heizflüssigkeit kommt in einen gußeisernen Tiegel, dessen Rand eine solche Form erhalten hat, daß man in denselben, unter Dichtung mit Quecksilber, bequem ein gläsernes Rohr einstellen kann. Solche Dampf-mäntel springen fast nie, und wenn es geschähe, könnte der obere gläserne Cylinder ohne weiteres durch einen neuen ersetzt werden.

Das aus dünnem Glase gefertigte Gefäß *A*, in welches die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber ge-

---

<sup>1</sup> *Ann.* 187. 341. — <sup>2</sup> *B.* 23. 311. — <sup>3</sup> *B.* 10. 2068. — <sup>4</sup> *B.* 19. 1862.



bracht werden, und welches ca. 35 cm faßt, ist aus der Zeichnung (Fig. 19) verständlich. Das schmalere Schenkelrohr hat eine lichte Weite von 6 mm. Um es in vertikaler Stellung in den Dampfmantel einhängen zu können, wird ein dünner Draht in der in der Figur angedeuteten Art um

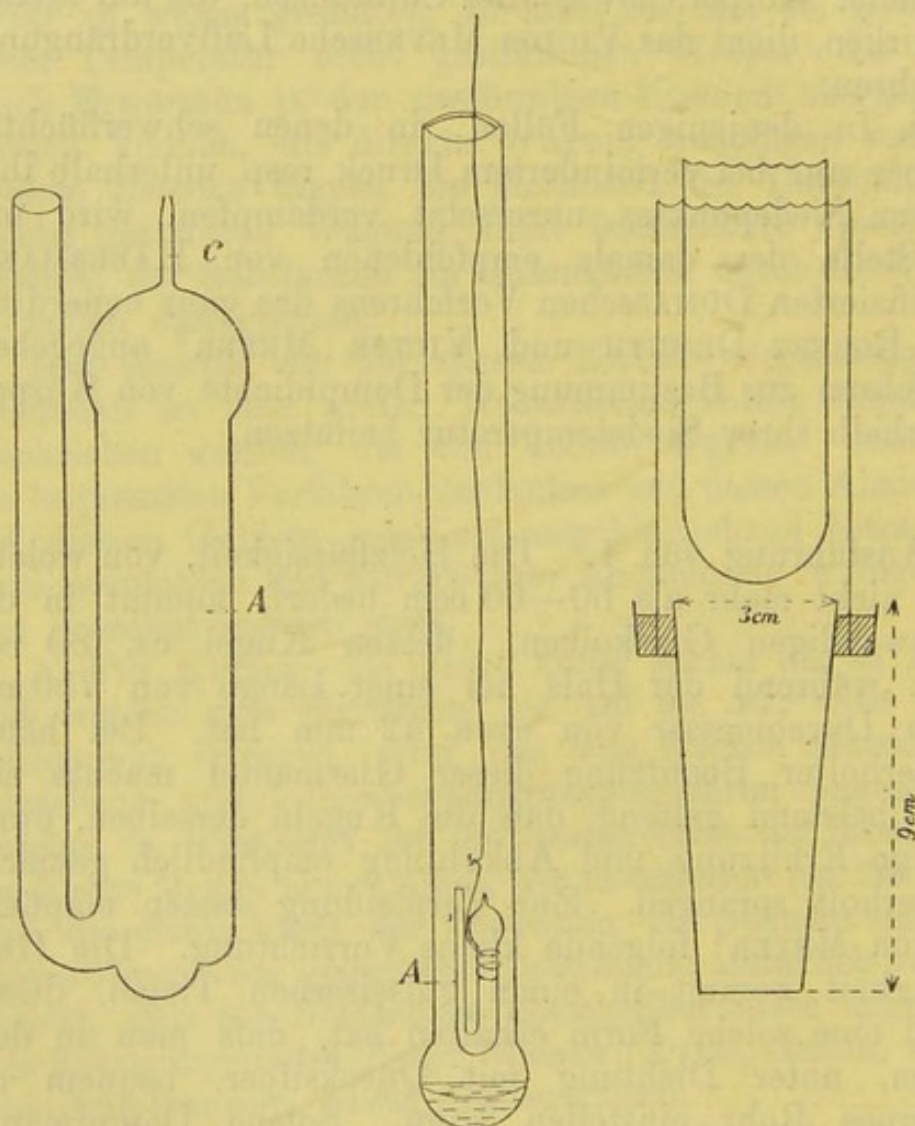


Fig. 19.

dasselbe geschlungen und dieser an einen hakenförmig gebogenen starken zweiten Draht gehängt, welcher an einem Stativ befestigt wird. Bei Ausführung der Bestimmung wird die Substanz, von welcher einige Centigramme genügen, wenn sie flüssig ist, in einem HOFMANNschen Fläschchen, dessen Kapazität, wie es



BRÜHL<sup>1</sup> vorgeschlagen, durch Einbringen von etwas Quecksilber beliebig modifiziert wird, wenn fest, im offenen Eimerchen abgewogen, in den Glasapparat *A* eingeführt, und nun dieser mit der Substanz auf der Trierwage bis auf Decigramme genau gewogen. Der Glasapparat wird darauf mit Quecksilber gefüllt, die Kapillare bei *C* zugeschmolzen, und nachdem er abermals gewogen, an dem Drahthalter in den Kolben eingeführt,

Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Sieden erhitzt; dient Wasser zur Heizung, so entweicht diese teilweise, höher siedende Substanzen, wie Anilin etc., kondensieren sich wenige Centimeter über dem Quecksilbergefaß. Ein Bedecken des Kolbenhalses ist unnötig, da der Dampf dieser Substanzen weit unter dem Ende desselben vollständig verdichtet wird, so daß man den Versuch beliebig lange fortsetzen kann. Sobald längere Zeit kein Quecksilber mehr ausfließt, hebt man den Apparat aus dem Kolben und wägt ihn nach dem Erkalten abermals bis auf Decigramme. Nachdem Barometerstand und Anfangstemperatur des Quecksilbers (Zimmertemperatur) ermittelt sind, ist noch die wirksame Quecksilbersäule im Schenkelrohr zu messen. Man öffnet zu diesem Zweck die Kapillare bei *C*, bewirkt durch geeignetes Neigen des Apparates, daß sich das Schenkelrohr ganz mit Quecksilber füllt und markiert nun den Stand des Quecksilbers im weiteren Schenkel durch einen Punkt mit der Schreibfeder. Die Höhendifferenz von diesem Punkte bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs wird bei Zimmertemperatur gemessen und der den Barometerstand angegebenden Millimeterzahl zu addiert. Für die genaue Berechnung ermittelt man auch den Inhalt des Fläschchens, indem man die Menge Quecksilber, welche es faßt, bis auf die Decigramme wägt. Um das Glasgefäß *A* von neuem benutzen zu können, hat man nur für Erhaltung der Kapillare *C* zu sorgen.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$S \cdot (1 + 0,00366 T) \cdot 7988000 \\ = \frac{(P + p - s)[(a + q)(1,0000303 [T - t]) - r(1 + 0,00018 (T - t))(1 + 0,00018 t)]}{1}$$

<sup>1</sup> B. 9. 1371.



Es ist hierbei

$S$  = das Gewicht der angewandten Substanz.

$T$  = die Dampftemperatur.

$t$  = die Zimmertemperatur.

$P$  = der auf  $0^\circ$  reduzierte Barometerstand.

$p$  = die wirksame Quecksilbersäule.

$s$  = die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur.

$a$  = das Gewicht der angewandten Menge Quecksilber.

$q$  = das Gewicht des Quecksilbers, welches das Eimerchen faßt.

$r$  = das Gewicht des nach Beendigung des Versuches in dem Schenkelapparat bleibenden Quecksilbers.

13,59 ist das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei  $0^\circ$ , 0,0000303 der Ausdehnungskoeffizient des Glases, 0,00018 der des Quecksilbers (bei Temperaturen über  $240^\circ$  ist der letztere gleich 0,00019 zu setzen).

Die Dampftemperatur braucht beim Versuch nicht festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüssigkeiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenzoatdampf ist nach MEYER die Dampftemperatur gleich  $253^\circ$ , bei Diphenylamindampf gleich  $290^\circ$ . Die Abweichung von den für diese Körper sonst angegebenen Siedepunkte rührt daher, daß sie bei den Dampfdichtebestimmungen zusammen mit Quecksilber sieden.

## 2. Methode von A. W. Hofmann.<sup>1</sup>

Man füllt eine etwa 1 m lange Glasröhre, deren eines Ende man vor der Lampe zugeschmolzen hat, mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber um, so daß man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 cm hat, und bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand. Dabei ist vorausgesetzt, daß, wie es das Verfahren durchaus verlangt, Röhre sowohl wie

<sup>1</sup> B. 1. 198 und 9. 1304.



Quecksilber völlig trocken sind. Alsdann bringt man die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen — siehe das vorhergehende Verfahren — in die Röhre, und umgiebt diese mit einem Mantel, welcher oben in ein rechtwinklig abgebogenes Rohr endigt. Der Dampf der als Heizflüssigkeit dienenden Materialien tritt bei *A* ein (Fig. 20), und was sich kondensiert, läuft in den Siedekolben zurück, etwaige Dämpfe können oben durch das Rohr entweichen. Sobald die Substanz in den gasförmigen Zustand übergeht, drückt sie das Niveau des Quecksilbers herab. Nachdem dieses stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf die Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuches einnahm.

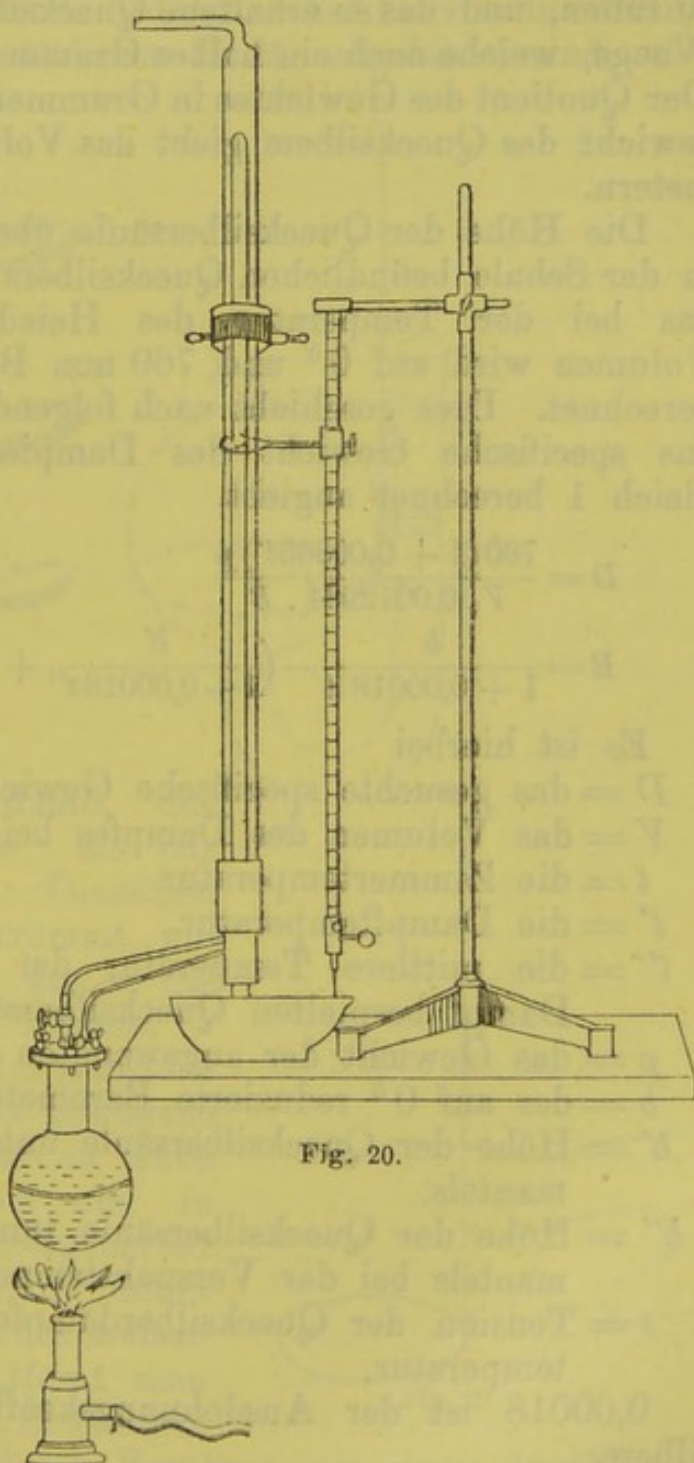


Fig. 20.



Um dieses Volumen in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen, und das so erhaltene Quecksilbervolum auf einer Waage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wägen. Der Quotient des Gewichtes in Gramm durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Kubikcentimetern.

Die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des in der Schale befindlichen Quecksilbers ist bestimmt, und das bei der Temperatur des Heizdampfes bestimmte Volumen wird auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Dies geschieht nach folgender Formel, welche das specifische Gewicht des Dampfes auf Wasserstoff gleich 1 berechnet angiebt.

$$D = \frac{760 (1 + 0,00365 t') p}{V \cdot 0,0012934 \cdot B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0,00018 t} - \left( \frac{b'}{1 + 0,00018 t'} + \frac{b''}{1 + 0,00018 t'} + s \right)$$

Es ist hierbei

$D$  = das gesuchte specifische Gewicht.

$V$  = das Volumen des Dampfes bei  $t'$ .

$t$  = die Zimmertemperatur.

$t'$  = die Dampftemperatur.

$t''$  = die mittlere Temperatur der kalten nicht vom Dampf bespielten Quecksilbersäule.

$p$  = das Gewicht der angewandten Substanz.

$b$  = der auf 0° reduzierte Barometerstand.

$b'$  = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels.

$b''$  = Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels bei der Versuchstemperatur  $t'$ .

$s$  = Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur.

0,00018 ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers.

Beschreibung des Verfahrens 3, zur Dampfdichtebestimmung bei 444,2° (Siedepunkt des Schwefels) un-



zersetzt flüchtiger auf Woodsches Metall nicht einwirkender Substanzen.<sup>1</sup>

Die zu untersuchende Substanz wird in Glaseimerchen, die beistehend in natürlicher GröÙe abgebildet sind, abgewogen. Die

Menge der Substanz richtet sich natürlich nach dem erwarteten Molekulargewicht, und werden daher Gefäßchen für Substanzen mit kleinem Molekulargewicht angewandt, welche noch kleiner als die gezeichneten sind, damit das Dampfvolum kleiner, als das der Glaskugel bleibt. Dieselben sind ein wenig gekrümmt, um sie bequem von A aus in die Kugel einführen zu können.

Zur Einfüllung der Substanz in das zuvor genau gewogene Eimerchen wird dies an einen Platindraht gebunden und in der in einem engen Reagenzrohr geschmolzenen Substanz untergetaucht; ein etwa zurückbleibendes Luftbläschen entfernt man leicht durch Bewegen, Erwärmen, oder, wenn nötig, durch Berühren mit einem kapillaren Glasfaden. Das wieder hervorgezogene Eimerchen wird,

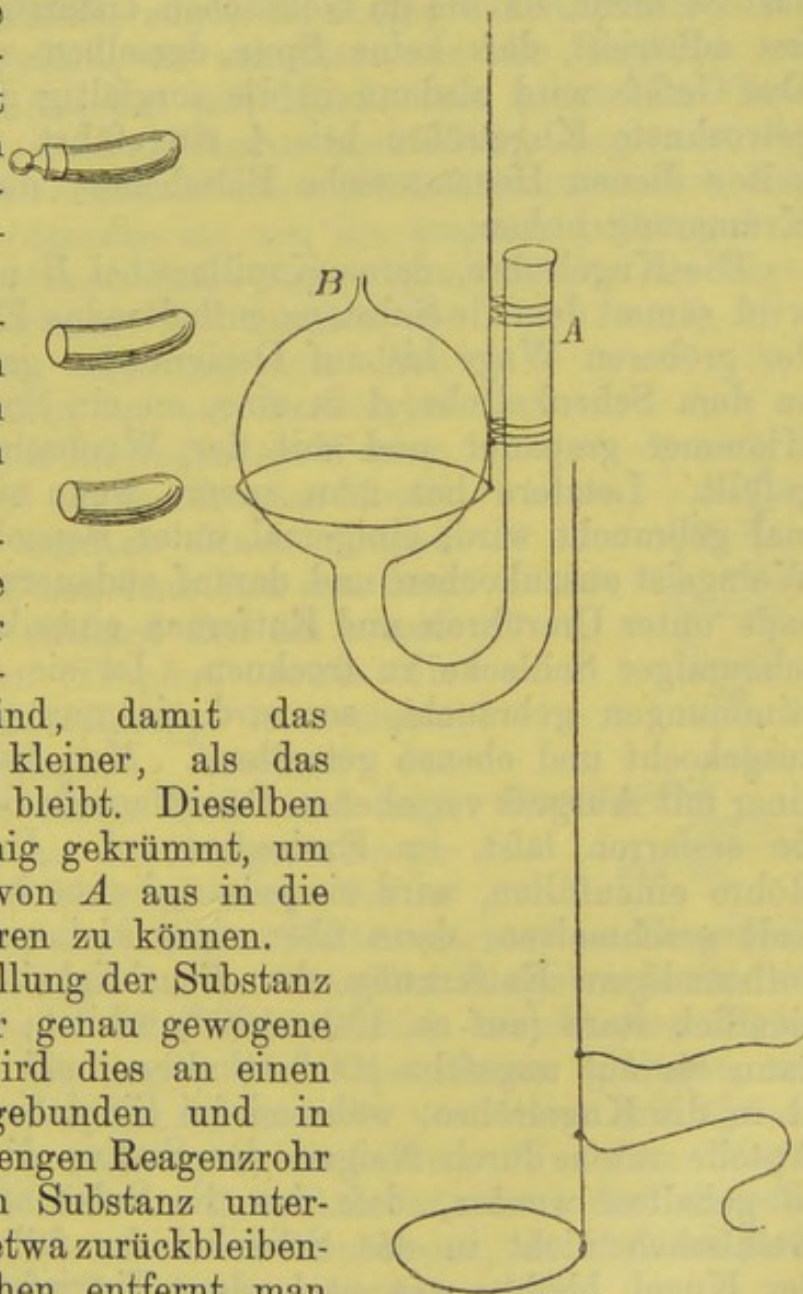


Fig. 21.

<sup>1</sup> B. 9. 1220.



nach dem Erstarren der Substanz, nachdem es vom Draht abgelöst und mit Seide abgewischt ist, gewogen. Hat man zu wenig Substanz für diese Art der Füllung, so schmilzt man direkt im Eimerchen. Eines Stöpsels bedarf es nicht, da die im Gefäßchen erstarrte Substanz so fest adhäriert, daß keine Spur derselben verloren geht. Das Gefäß wird alsdann in die sorgfältig gereinigte und getrocknete Kugelhöhre bei *A* eingeführt. Für Flüssigkeiten dienen HOFMANNsche Fläschchen, die eine leichte Krümmung haben.

Die Kugelhöhre, deren Kapillare bei *B* noch offen ist, wird sammt dem die Substanz enthaltenden Eimerchen auf der gröberen Wage bis auf Decigramme gewogen, dann an dem Schenkelrohr *A* in eine, an ein Stativ befestigte Klammer gespannt und mit der Woodschen Legierung gefüllt. Letztere hat man zuvor, wenn sie zum ersten mal gebraucht wird, einigemal unter Benzol, dann unter Weingeist auszukochen und darauf andauernd im Wasserbade unter Umrühren und Entfernen einer kleinen Menge schaumiger Schlacke zu trocknen. Ist sie schon zu Bestimmungen gebraucht, so wird sie nur mit Weingeist ausgekocht und ebenso getrocknet. Man bewahrt sie in einer mit Ausguß versehenen Porzellanschale, in der man sie erstarren läßt, im Exsiccator auf. Um sie in die Röhre einzufüllen, wird sie jedesmal zunächst im Wasserbade geschmolzen, dann über einer kleinen Flamme zur vollständigen Entfernung der Feuchtigkeit einige Zeit ziemlich stark (auf ca. 150—180°) erhitzt; man läßt sie dann bis auf ungefähr 100° erkalten, und gießt sie bei *A* in die Kugelhöhre; während des Eingießens der ersten Anteile muß durch Neigen des Stativs die Kugelhöhre so gehalten werden, daß die Substanz enthaltende Gefäßchen nicht in das Schenkelrohr fällt, sondern in der Kugel bleibt, was nach dem Eingießen der ersten Metallmenge von selbst erfolgt. Beim Eingießen bedient MEYER sich, um die gegen 100° warme Schale sicher zu fassen, eines ledernen Handschuhs.

Bleibt am Substanzgefäß ein Luftbläschen hängen, so wird dies vor der gänzlichen Füllung leicht durch Klopfen



und Bewegen in die Höhe getrieben und durch die Kapillare bei *B* entfernt. Eine dann noch zurückbleibende minimale Spur von Luft hat auf das Resultat einen äußerst geringen Einfluß. Ist der bei *A* scharf abgeschnittene Schenkel, sowie die Kugel und Kapillare *B* mit dem Metall gefüllt, so schmilzt man die Kapillare zu. Um nun den Apparat mit Metall von genau der Temperatur des siedenden Wassers anzufüllen, hängt man ihn freischwebend mittelst eines Drahthalters ähnlich dem der Figur 4 (derselbe ist, um ihn bequem aufhängen zu können, am oberen Ende umgebogen, die in der Figur angedeuteten Fäden, die hernach erwähnt werden, sind an demselben nicht vorhanden) in ein Becherglas oder Blechgefäß mit siedendem Wasser, wodurch bei *A* einige Tropfen Metall ausgetrieben werden. Nach einigen Minuten zieht man denselben aus dem Wasserbade, entfernt den bei *a* aufschwimmenden Tropfen, sowie die überragende Metallkuppe mit einem Stück Fließpapier, trocknet den Apparat mit einem Tuch und wägt ihn abermals bis auf Decigramme genau. Darauf befestigt man ihn an einem in Figur abgebildeten Halter von starkem Eisendraht durch Umschlingen der an demselben festgebundenen, aus dünnem eisernen Klaviersaitendraht bestehenden Fäden in vertikaler Stellung. Alle Operationen gelingen mit Leichtigkeit, und der Apparat ist von einem mit Quecksilber gefüllten nicht zu unterscheiden. Vor dem Wägen erstarrt das Metall im Schenkelrohr, man darf dasselbe aber nicht vollkommen erkalten lassen, da alsdann (nach ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden) der Apparat bersten würde.

Das Erhitzen im Schwefeldampf geschieht in einem gußeisernen Tiegel *c* von ca. 400 ccm Inhalt. In diesem befinden sich ca. 120—130 g Schwefel. Man hängt nun den Apparat so auf, daß die Glaskugel etwa in der Mitte des Tiegels sich befindet, ein durchbohrter Deckel

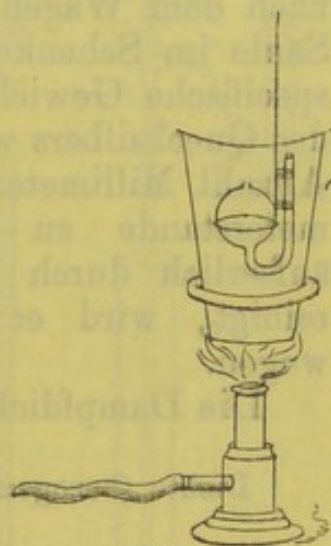


Fig. 22.



schließt den Tiegel, welcher durch einen Vierbrenner erhitzt wird. Kocht der Schwefel, so dringt aus den Fugen ein Dampfstrom, welcher sich zu einer  $\frac{1}{2}$  Fuß langen Stichflamme entzündet. Das Ganze befindet sich deshalb unter einem gut ziehenden Abzuge.

Nach 25 Minuten etwa löscht man die Flamme, hebt den Deckel und zieht das Gefäß aus dem Tiegel. Sofort markiert man den Spiegel des Metalles in der Kugel durch Berühren derselben mit einem Glasstäbchen, an dessen Spitze man einen Tropfen Siegelack angeschmolzen hat. Es entsteht hierdurch ein bleibender Fleck, welcher nach dem Wägen und Erkalten die Höhe der wirksamen Säule im Schenkelrohr zu bestimmen gestattet. Da das specifische Gewicht des Metalles bei  $444,2^{\circ}$  sich zu dem des Quecksilbers wie 2 : 3 verhält, werden die gefundenen Anzahl Millimeter mit  $\frac{2}{3}$  multipliziert und zum Barometerstande zu addiert. Nachdem der Kugelapparat äußerlich durch leichtes Abreiben mit Fließpapier gereinigt, wird er wieder auf der gröberen Waage gewogen.

Die Dampfdichte berechnet sich nach folgender Formel

$$\text{Dichte (bezogen auf Luft} = 1) = \frac{S \cdot 14146000}{(a - 0,036 b) (P + \frac{2}{3} p)}$$

Es ist hierbei  $S$  das Gewicht der angewandten Substanz,  $b$  das des angewandten —  $a$  das des ausgeflossenen Metalles,  $P$  der Barometerstand,  $p$  die Länge der das Niveau in der Kugel überragenden Metallsäule, 0,036 ist der Ausdehnungsverlust der Legierung.

Da Schwefel das Metall nicht angreift, gewinnt man das ausgeflossene durch Umschmelzen wieder. Die Kugel wird behufs Wiedergewinnung des Metalles zerschlagen. Das Eimerchen wird mit Salpetersäure ausgekocht.

Das Woodsche Metall,<sup>1</sup> dessen sich MEYER bedient, besteht aus 15 Teilen Bi, 8 Teilen Pb, 4 Teilen Sn und 3 Teilen Cd, es schmilzt schon unter  $70^{\circ}$  und läßt sich, mit ihm fast so bequem wie mit Quecksilber arbeiten, es

<sup>1</sup> B. 9. 1217.



wird von den meisten organischen Dämpfen nicht angegriffen und läßt sich, wenn verunreinigt, außerordentlich leicht säubern.

#### Verfahren 4. Das VICTOR MEYERSche Luftverdrängungsverfahren.

Denkt man sich<sup>1</sup> ein Gefäß von der in der Fig. 23 wiedergegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt, durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Kautschukpfropfen, an dessen Stelle neuerdings ein Hahn getreten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur eine konstante werden. Es wird also aus der Abflußröhre *a* bei *f* keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, daß über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung *f* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *f* eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, bei *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen, und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt, daß die Temperatur hoch genug sei, die Substanz verdampfen und eine ihrem

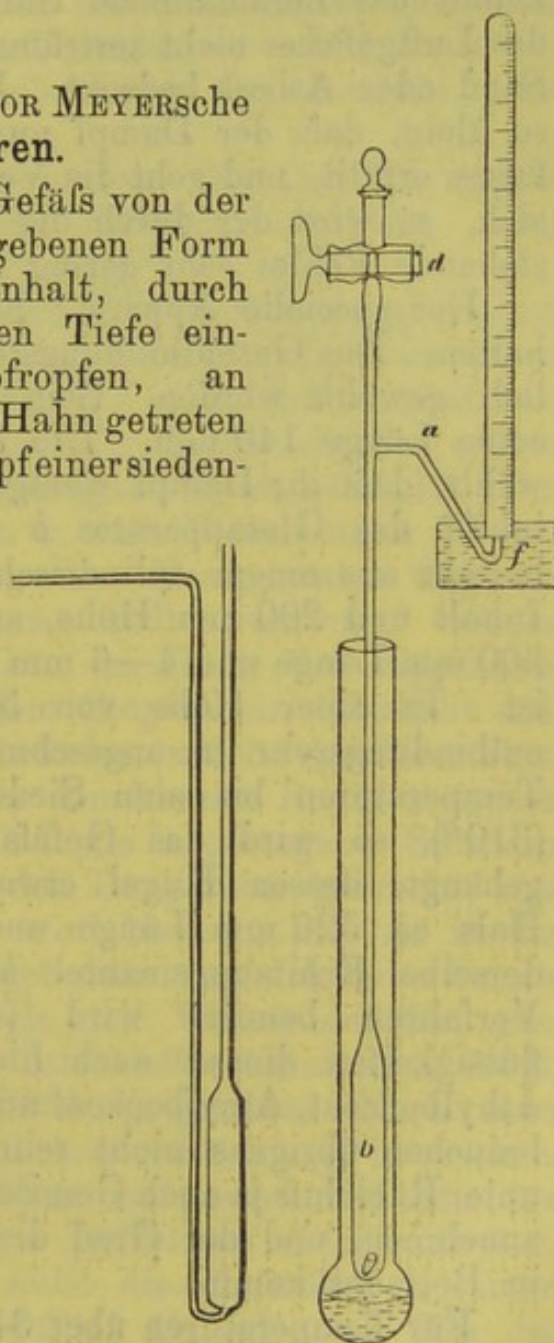


Fig. 23.

<sup>1</sup> B. 11. 1867.



Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei  $f$  austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäßes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, daß der Dampf nur den unteren Teil des Gefäßes erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

Der specielle Apparat<sup>1</sup> hat dann folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr  $a$  ist so klein wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, daß ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparates  $b$  einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäß von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4—6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr  $a$  angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäß in den Glaskolben  $c$  eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm faßt, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat, derselbe Erhitzungsmantel also, wie er für das erste Verfahren benutzt wird (siehe dort). Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Xylol, Anilin, Äthylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin. Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückfluß ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

Für Temperaturen über 310° hält man eiserne, unten zugeschweißte Röhren (Gasröhren) als Dampfmantel vorrätig,<sup>2</sup> in welchen etwas Anthracen (Siedepunkt 335°), Antrachinon (Siedepunkt 368°) und Schwefel (Siedepunkt 444°) ein für allemal parat gehalten werden. Für eine

<sup>1</sup> B. 11. 2254. — <sup>2</sup> B. 17. 1335.



noch höhere Temperatur ( $518^{\circ}$ ) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid,<sup>1</sup> welches man, weil es nicht luftbeständig, zweckmässig frisch bereitet, indem man roten Phosphor und Schwefel im Verhältnisse von 2 zu 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

Für noch höhere Temperaturen, die aber bei organischen Substanzen wohl nicht vorkommen werden, dient ein Bad von geschmolzenem Blei.<sup>2</sup>

Die Ausführung der Dampfdichtebestimmung beginnt damit, das Glasgefäß *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel einzuführen. Auf dem Boden des Gefäßes hat man, wie bereits erwähnt, etwas Asbest, Sand oder wohl auch Quecksilber gebracht. Das Entbindungsrohr *a* läßt man in einer Wanne unter Wasser münden, die obere Öffnung des Glasapparates trägt als Verschluss die MAHLMANNsche Fallvorrichtung,<sup>3</sup> welche darin besteht, daß sich oben im Halse des Apparates, wenige Centimeter unter dem Stopfen ein Glashahn mit sehr weiter Durchbohrung befindet, welche das Eimerchen bequem passieren kann. In den kleinen Raum zwischen Glashahn und Stopfen wird die abgewogene Substanz nach dem Konstantwerden der Temperatur gebracht, und durch Drehung des Hahnes wird bewirkt, daß sie in das Gefäß stürzt. Darauf stülpt man sogleich eine bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte, graduierte Röhre, wie sie für Stickstoffbestimmungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa  $\frac{1}{4}$  Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den Stopfen, stellt die Meßröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohres gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notiert

<sup>1</sup> Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für diesen Zweck rührt von HITTOFF (*Pogg. Ann.* 126. 193) her.

<sup>2</sup> *B.* 11. 2255. — <sup>3</sup> *Z. P.* 1. 157.



Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der Formel

$$D = S \frac{(1 + 0,003665 t) \cdot 587780}{(B - w) \cdot V}$$

ergiebt.

Es ist hierbei:

$S$  = Gewicht der angewandten Substanz.

$B$  = der auf  $0^{\circ}$  reduzierte Barometerstand.

$w$  = Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t$ .

$V$  = das gemessene Luftvolum.

$t$  = die Temperatur des Zimmers resp. des Wassers im Cylinder.

Das Abwägen der Substanz geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäßes in den Apparat stürzen läßt. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit großer Leichtigkeit folgendermaßen:<sup>1</sup> Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daß dieselbe etwa  $\frac{2}{3}$  damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, daß die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läßt sich mittelst eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinauschieben. Die Verwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. MEYER wegen der überaus großen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

<sup>1</sup> B. 23. 313.



Bei Substanzen, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäß *b* vor dem Versuche anstatt mit Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittelst einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich solcher Gefäße, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Das Stickgas bereitet MEYER nach dem GIBBS-BÖTTGERschen Verfahren<sup>1</sup> durch Kochen einer Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat, 1 Teil Ammoniumnitrat, 1 Teil käuflichem Natriumnitrit und 3 Teilen Wasser, findet es aber zweckmässig, das Gas vor dem Gebrauche durch Leiten über eine Schicht glühenden Kupfers von jeder Spur Sauerstoff zu befreien.

Verfahren 5 von ROBERT DEMUTH und VICTOR MEYER zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern **unterhalb ihrer Siedetemperatur.**<sup>2</sup>

Ein Verfahren für diesen Zweck, das HOFMANNsche, welches, wo es sich um möglichste Schärfe der Zahlenwerthe handelt, und die Natur der Substanzen es zulässt, seine Überlegenheit gegenüber den anderen Methoden stets behaupten wird, ist im vorhergehenden bereits beschrieben. Seitdem man aber, nachdem V. MEYER sein Gasverdrängungsverfahren bekannt gemacht, im Punkte der Bequemlichkeit viel höhere Anforderungen an Dampfdichteverfahren stellt, sind Apparate für den Zweck in grosser Zahl ersonnen worden; sie alle ermangeln aber des Vorzuges, welchem das ursprüngliche Verfahren seine Verbreitung verdankt, der Einfachheit.

Im Tageblatt der 62. Naturforscherversammlung zu Heidelberg 1889 finden sich die ersten Mittheilungen über dieses fünfte Verfahren, welches von der Betrachtung ausgeht, daß bei jeder Dampfdichtebestimmung nach dem Gas-

<sup>1</sup> *Jahresb. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.* 1876—77. 24.

<sup>2</sup> *B.* 23. 311.



verdrängungsverfahren eine Verdünnung des Dampfes mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Gase stattfindet. Diese Verdünnung genügt nun, wenn man für rasche Ausbreitung der in den Apparat geworfenen Substanz auf dem Boden desselben Sorge trägt, um eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, wie eine mäßige Verdünnung mit der Luftpumpe. Arbeitet man in einer Atmosphäre von Luft, so ist die Wirkung keine sehr große, wendet man aber den viel rascher diffundierenden Wasserstoff als Sperrflüssigkeit an, so sind die erhaltenen Resultate überraschend.

Äußerst bequem gestaltet sich das Arbeiten, wenn die zu untersuchenden Körper in Stäbchenform verwandt werden können (siehe das vorhergehende Verfahren). Solche Substanzen breiten sich, weil sie auf dem Boden des Apparates schmelzen, selbst in genügender Weise aus. Bei Flüssigkeiten, die natürlich die Anwendung eines Gefäßchens unerlässlich machen, kann die unbedingt erforderliche rasche Ausbreitung sehr leicht erreicht werden, wenn man die Substanz in Eimerchen aus Woodschem Metall (siehe Seite 62) abwägt, welche nach dem Hinabstürzen in den warmen Teil des Apparates schmelzen und daher die sofortige Ausbreitung der Substanz bewirken. Diese Eimerchen lassen sich, nötigenfalls durch Abfeilen der äußeren Oberfläche, leicht so dünnwandig herstellen, daß ein Zerschlagen der Birne beim Hinabstürzen derselben ausgeschlossen ist, wovon man sich vor Ausführung des Versuches zweckmäßig überzeugt, indem man das leere Eimerchen mehrmals in die später zu benutzende Birne fallen läßt. Bei Anwendung dieser Gefäßchen ist die Untersuchung von Flüssigkeiten ebenso leicht und bequem durchführbar, wie die von festen Körpern. Nur in seltenen Fällen, wenn nämlich die Substanz Woodsches Metall angreift, oder wenn die Temperatur des Versuches niedriger liegt als der Schmelzpunkt des Metalles, ist die Anwendung desselben ausgeschlossen. In solchen Fällen werden gläserne Gefäßchen verwandt, man muß dann beim Einführen den Stöpsel lüften (bei schwerer flüchtigen Flüssig-



keiten wird ein solcher überhaupt nicht angewandt) und sogleich nach dem Hinabstürzen des Eimerchens aus der Fallvorrichtung durch tüchtiges Klopfen an dem Halse der Birne mittelst Zeige- und Mittelfingers das Ausfließen der Substanz aus dem Gefäßchen bewirken. Diese letzteren müssen kurz und weit gewählt werden, so daß sie sicher am Boden der Birne horizontale Lage annehmen und daher leichtes Ausfließen gestatten.

Die Birne soll einen Inhalt von ca. 100 ccm bei einem Durchmesser von 3 cm haben. Ihr Boden, welcher nicht zu dünnwandig sein darf, wird etwas abgeplattet, um die Ausbreitung der Substanz und damit die Raschheit der Verdampfung zu befördern. Der Stiel sei nicht über 4—5 mm weit. Die Substanz ist in richtiger Menge gewählt, wenn das verdrängte Gasvolum nicht weniger, aber auch nicht mehr als 9—11 ccm beträgt.

Erwähnt sei noch, daß es für die hier beschriebene Methode durchaus unzulässig ist, den Boden der Birne um ein Zertrümmern desselben durch das herabfallende Eimerchen zu verhindern, mit Sand, Asbest u. drgl. zu bedecken, weil dann die Substanz aufgesaugt und dadurch die Verdampfung derselben sehr verlangsamt wird. Wo ein Schutz des Bodens passend erschien, haben sich M. und D. kleiner Platinspiralen bedient, welche, auf dem Boden der Birne befindlich, den gleichen Zweck erfüllen, wie Sand oder Asbest. Indessen bedarf es auch dieser nicht, sobald man nur möglichst dünnwandige und daher sehr leichte Gefäßchen benutzt. Wo es zulässig, kann auch der Boden der Birne mit Quecksilber bedeckt werden. Unter diesen Umständen geben also die Substanzen bereits beträchtlich unter ihrem Siedepunkt dieselben Dichtewerthe, welche bei dem sonst üblichen Erhitzen des Dampfes über den Siedepunkt erhalten werden.

Xylol gab 40° unter seinem Siedepunkte statt der berechneten Dichte von 3,68 die Zahl 3,73, Naphtalin 35° unter seinem Siedepunkte statt der berechneten Dichte 4,44 die Zahl 4,65. (Diese Zahlen sind auf Luft, nicht auf Wasserstoff als Einheit bezogen.)



Außer der Dampfdichte, die also nur für unzer-  
setzt flüchtige Körper anwendbar ist, besaßen wir, wenig-  
stens in Deutschland, keine Methode für Molekular-  
gewichtsbestimmungen organischer Körper, bis VICTOR  
MEYER<sup>1</sup> die Aufmerksamkeit auf die vor einigen Jahren  
von RAOULT<sup>2</sup> veröffentlichte Methode hinlenkte, welche  
darauf beruht, die **Erniedrigung der Erstarrungs-  
temperatur** eines Lösungsmittels (Benzol, Eisessig, Phenol

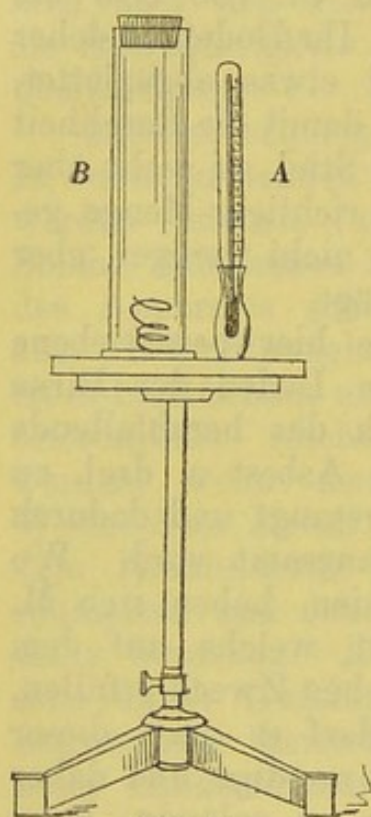


Fig. 24.

u. s. w.) durch ein bestimmtes Ge-  
wicht eines darin aufgelösten Kör-  
pers zu messen, und aus dieser  
Größe, welche nach DE COPPET  
und RAOULT eine Funktion des  
Molekulargewichtes der zugesetzten  
Substanz ist, auf dieses selbst zu  
schließen. Es kommen wohl einige  
Ausnahmen von dieser Regel vor,  
in den zahlreichen Fällen ihrer  
Anwendung hat sie sich aber immer  
von neuem meist bewährt, so daß  
sie als eine sehr wesentliche Be-  
reicherung der Molekulargewichts-  
bestimmungsmethoden zu erachten  
ist. Ihre Ausführung gestaltet sich  
am bequemsten in der von EYCK-  
MAN<sup>3</sup> angegebenen Form mit dem  
von ihm konstruierten Apparat,  
den er „Depressimeter“ nennt. —

Um das Thermometer desselben  
für jede Temperatur benutzen zu können, hat er ihm eine  
Einrichtung gegeben, welche es gestattet, es für eine  
beliebige Temperatur direkt bis auf einige Zehntel  
Grade richtig einzustellen. Dazu ist oben über der  
Kapillare ein birnförmiges Gefäß angeschmolzen, in dem  
sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet. Letzteres  
kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden

<sup>1</sup> B. 21. 536. — <sup>2</sup> Ann. Ch. Ph. (5) 28. 133 (6) 2. 115.

<sup>3</sup> Z. P. 4. 5.



der Kapillare vereinigen oder davon trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels  $t^0$ , der Wert in Graden der Erweiterung  $a = t'$ , und der Punkt der Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht  $= t''$ , so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur  $t + t' + t''$  und klopfe das herausfallende Quecksilber ab. — Die Ausführung einer Bestimmung ist folgende: Nachdem das Thermometer richtig eingestellt und der leere Apparat (Kölbchen + Thermometer) auf der Waage tariert worden ist, wird das Kölbchen mit so viel des geschmolzenen Lösungsmittels beschickt, daß nach Einsetzen des Thermometers dessen Quecksilberbehälter ganz untergetaucht ist und noch etwa 1 bis 2 ccm Raum übrig bleiben für die nachher zu lösende Substanz. Das Ganze wird zur Bestimmung des Gewichts der eingebrachten Substanz gewogen, und diese sodann mit einer ganz kleinen Flamme wieder zum Schmelzen gebracht (bei leicht schmelzbaren Lösungsmitteln wie Anethol, Diphenylmethan durch die Wärme der Hand). Das Schmelzen finde unter wiederholtem Schütteln, zu welchem Zweck das eigentliche Depressimeter *A* in den Cylinder *B* gesetzt wird, statt; erst wenn die Temperatur nicht mehr steigt, wird von neuem erwärmt, damit die Temperatur nicht höher wird als erforderlich und eine kaum sichtbare Minimalmenge zurückgelassener Kriställchen genüge, um zur rechten Zeit die Kristallbildung einzuleiten. Bei Substanzen, welche eine starke Überschmelzung zeigen, lasse man einzelne oder mehrere Kriställchen sichtbar in der Flüssigkeit schwebend zurück (Benzophenon, Thymol, Anethol, Azobenzol, Chloralalkoholat etc.). Fürchtet man, daß die Erhitzung etwas zu weit getrieben, so daß sich die einzelnen zurückgelassenen Kriställchen beim weiteren Schütteln auflösen würden, so lasse man den Apparat zunächst in Ruhe, bis die Temperatur auf etwa  $1/2^0$  bis  $1^0$  über den Gefrierpunkt herabgesunken ist.

Das in den Glascylinder eingesenkte Depressimeter wird nun geschüttelt, und nach je 2 bis 4 Schüttelungen mit einer Ruhepause zum Beobachten der Bewegung



des Quecksilberfadens abgewechselt. Die Temperatur geht zunächst unter den wahren Gefrierpunkt herab um einen Betrag, der für verschiedene Lösungsmittel wechselt, sodann steigt dieselbe, anfangs langsam, später schneller, zuletzt wieder langsam bis zu einem Maximum. Man kann nun entweder dieses Maximum benutzen, oder auch, sobald nach ein paar Schüttelungen keine sofortige Steigerung um einige Hundertstel Grade mehr eintritt, den Apparat hinstellen. Es tritt dann noch eine weitere Steigerung ein (einige  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{10}$  Grade, je nach Art des Lösungsmittels), deren Maximum sich leicht mit Lupe, oder was besser, mit einem Kathetometerfernrohr ablesen läßt. Bei dem in  $\frac{1}{20}$  Grade geteilten Thermometer lassen sich so  $0,005^{\circ}$  schätzen, bei einiger Übung sogar weniger. Es ist erwünscht, bei jeder Versuchsreihe möglichst gleiche Bedingungen einzuhalten, das Schütteln in gleichförmiger Weise auszuführen um dabei eine möglichst konstante Differenz zwischen dem Überschmelzungspunkte und dem Punkte, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und dem Gefrierpunkte zu erzielen. Nachdem man nun einigemale die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels wiederholt hat (die erste Bestimmung ist öfter etwas abweichend und man lasse sie unberücksichtigt), wird zum Einbringen der Substanz das Kölbchen geöffnet, indem man den Hals über der Flamme erhitzt. Man lüftet das Thermometer und streicht das daran herabfließende Lösungsmittel am Halse ab. Es gelingt dann leicht, die beiden Schliffflächen, nachdem die Substanz eingefüllt, wieder genügend rein, sogar völlig trocken zu erhalten, ohne daß dieses einen nachweisbaren Einfluß auf den Gefrierpunkt ausübt. Nunmehr wird wiederum der Gefrierpunkt der Lösung in der angegebenen Art bestimmt. Bei jedem Versuche werden die erwähnten 3 Punkte: Überschmelzungspunkt, Punkt bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und Maximalsteigerung beim Hinstellen notiert. Hierdurch hat man eine gute Kontrolle für den gleichmäßigen Verlauf der einzelnen Bestimmungen. Findet dann eine abnorm starke oder geringe Überschmelzung statt im Vergleich



zu der im Anfang als Norm angenommenen, so wird der Versuch wiederholt, indem man beim Aufschmelzen etwas mehr oder weniger Kriställchen in der Flüssigkeit zurückläßt.

Bestimmungen mit Lösungen von einer Konzentration kleiner als 0,2 Depression entsprechend, sind nicht angebracht, weil die Minimalversuchsfehler das Resultat zu sehr beeinflussen; auch mehrere Bestimmungen zwischen 0,2° und 1° Depression können noch für einen Versuchsfehler von  $\pm 0,005^\circ$  eine Differenz von mehreren Prozenten veranlassen, so daß es gut ist, immer mehrere Bestimmungen mit größerer Konzentration (0,5° bis mehrere Grade) vorzunehmen. Der Einfluß eines Versuchsfehlers läßt sich dann auf 1 bis 2 Prozent herabdrücken.

Im allgemeinen wird man mit der RAOULTSchen Methode keine absolut genauen Werte<sup>1</sup> für die Molekulargewichte, sondern nur Näherungswerte erhalten, da der Wert der molekularen Depression für kein Lösungsmittel eine wirklich konstante GröÙe, sondern in allen Fällen gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Die mittleren Konstanten für einige häufiger angewendeten Lösungsmittel sind folgende:

Ameisensäure	27,7	Nitrobenzol	71
Benzol	50	Palmitinsäure	44
Diphenylamin	88	Phenol	76
Eisessig	39	p. Toluidin	51
Naphtalin	69	Thymol	92
Naphtylamin	78	Wasser	18,9

Die Wahl des Lösungsmittels hat vor allem von dem Gesichtspunkte aus zu erfolgen, daß dasselbe chemisch auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Nach des Verfassers Erfahrung ist Phenol, da es bei Zimmertemperatur sehr bald wieder erstarrt und ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für die verschiedenartigsten organischen Körper besitzt, für Bestimmungen nach RAOULTS Methode be-

<sup>1</sup> Siehe AUWERS. B. 21. 708.



sonders brauchbar. Man erhält mit Steinkohlenteerphenol und mit synthetischem Phenol etwas voneinander abweichende Zahlen, wol weil die Konstante selbst der reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetischem Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichung

$$M = c \cdot \frac{p}{t} \text{ berechnet.}$$

Hierin bedeutet

$M$  das gesuchte Molekulargewicht,

$c$  ist die Konstante des gewählten Lösungsmittel,

$p$  ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelöster Substanz,

$t$  ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression des Erstarrungspunktes.

Da die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen nach der RAOULTschen Methode sich schneller und bequemer gestaltet, als die einfachste Elementaranalyse, bürgert sich das Verfahren in den Laboratorien sehr rasch ein. Sind die mit demselben erhaltenen Zahlen auch nicht ganz genau, so genügen sie doch zur sicheren Entscheidung, ob einem Körper einfaches oder doppeltes Molekulargewicht zukommt.

Es soll hier noch bemerkt werden, daß in letzter Zeit noch weitere einfache Methoden der Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen sind, so eine solche von WILL und BREDIG,<sup>1</sup> die bei dieser Gelegenheit die Gesamtliteratur dieses Gegenstandes zusammengestellt haben. Sie bestimmen durch Wägung den Gewichtsverlust einer Lösung der zu untersuchenden Substanz durch einen durch dieselbe unter den nötigen Kautelen geleiteten Luftstrom. Die Lösung befindet sich zu dem Zwecke, die Luft völlig mit dem Dampfe des Lösungsmittels zu sättigen, in einem dem LIEBIGschen nachgebildeten Kugelapparate, welcher statt der unteren drei Kugeln deren neun besitzt.

<sup>1</sup> B. 22. 1084.



Die erhaltenen Zahlen entsprechen an Genauigkeit etwa denen, die man nach der RAOULTSchen Methode erhält.

Von anderer Seite scheint bisher nach der Methode nicht gearbeitet worden zu sein.

---

## Schmelzpunktsbestimmungen.

Betreffs der für Schmelzpunktsbestimmungen zu verwendenden Thermometer und der nötigen Korrektion gilt das bei der Destillation Seite 11 hierüber Gesagte.

Wir verdanken LANDOLT<sup>1</sup> ausführliche Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen größerer Mengen mit direkt eingetauchtem Thermometer;

Erhitzen der Substanz in Kapillarröhren verschiedener Form, auch PICCARDScher Röhren<sup>2</sup> mittelst Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Auf das LÖWESCHE<sup>3</sup> Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird.

Dies letztere Verfahren hat CHRISTOMANOS<sup>4</sup> in jüngster Zeit wiederum, als von ihm neu erfunden, beschrieben.

Die Resultate LANDOLTS sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muß als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von mindestens 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung größerer Quantitäten läßt sich im allgemeinen leichter

---

<sup>1</sup> *Z. P.* 4. 357. — <sup>2</sup> *B.* 8. 687. — <sup>3</sup> *Z. A.* 11. 211.

<sup>4</sup> *B.* 23. 1093.



die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln.

Im Specialfall verfuhr er folgendermaßen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagenzrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glas-cylinder, unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber ohne daß der Erstarrungspunkt konstant wurde; in diesem Falle ließ sich also nur der Schmelzpunkt bestimmen.

Die Schmelzpunktsbestimmungen mittelst der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode giebt ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktsbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarröhrchen vor, schon weil man dieselben mit minimalen Substanzmengen ausführen kann.

Man füllt in ein dünnwandiges Kapillarröhrchen etwas von der Substanz und befestigt das Röhrchen mittelst eines Gummiringes oder Platindrahtes so am Thermometer, daß sich die Substanz neben der Kugel desselben befindet.

Das Thermometer hängt man alsdann in ein Reagenzglas, das etwa 2 cm hoch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Das Reagenzglas seinerseits taucht in



ein Kölbchen, welches ebenfalls Schwefelsäure enthält und als Bad dient. Durch Erwärmen des Kölbchens kommt man schließlich an den Punkt, bei dem die Substanz im Kapillarrohr schmilzt, worauf man sofort das Thermometer abliest.

Das Doppelbad, welches in dieser Art von GRÄRE<sup>1</sup> empfohlen ist, sichert eine gleichmäßige Erhitzung der im Reagenzglas befindlichen Schwefelsäure. Bringt man das Thermometer direkt in die in einem Kölbchen oder Becherglase befindliche Schwefelsäure, so wird trotz Umschüttelns oder Umrührens die Erwärmung zu ungleich, als daß der Schmelzpunkt genau bestimmt werden könnte.

Giebt man in das Reagenzglas statt Schwefelsäure Glycerin, so wird der als Klammer dienende Kautschukring auch bei hoch schmelzenden Substanzen keine Veranlassung zur Braunfärbung der Flüssigkeit geben.

Manche bedienen sich überhaupt statt der Schwefelsäure des Glycerins als Heizflüssigkeit. Für unter 100° schmelzende Körper wird auch Wasser verwendet, und dann für Fette z. B. wol in der Art verfahren, das

man ein beiderseits offenes Kapillarrohr in das geschmolzene Fett taucht und das Röhrchen nach dem Erstarren des Fettes in das Wasser, wie angegeben, mit dem Thermometer zugleich eintaucht. Beobachtet man nunmehr den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen das Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt, so pflegt die Bestimmung recht genau auszufallen.

SYMONS<sup>2</sup> empfiehlt dünnwandige Glasröhren fein ausziehen und U-förmig umzubiegen. Sie dienen zur

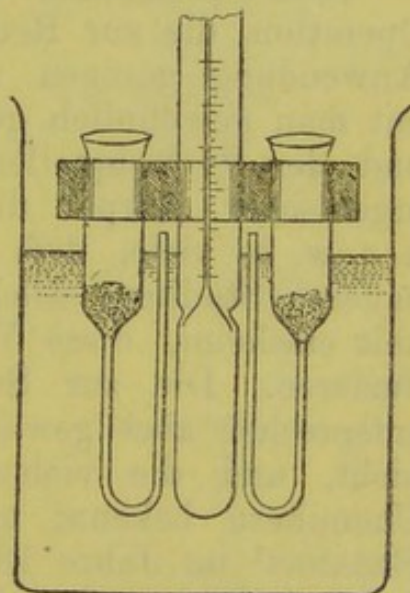


Fig. 25.

<sup>1</sup> Ann. 238. 320. <sup>2</sup> C. 1888. 1375.



Aufnahme der Substanz, und mehrere solcher können mittelst eines durchbohrten Korkes oder in anderer Weise um ein Thermometer befestigt werden (siehe die Zeichnung auf S. 77). Nach dem Eintauchen in die Heizflüssigkeit läßt sich dann der Schmelzpunkt leicht beobachten.

## Sublimation.

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, die zur Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden muß. In solchen Fällen hat man gewöhnlich gerade keinen Überfluß an Material, und der Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper durch Umkristallisieren, Entfärben u. s. w. so viele, daß es für die Möglichkeit eines genaueren Studiums solcher Körper von größter Wichtigkeit erscheint, diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimation angewandten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate durchaus nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt genug.“ So äußerte sich GORUP-BESANEZ<sup>1</sup> im Jahre 1855 bereits über Sublimationen im Laboratorium, und während die Technik die Frage längst gelöst hat, fehlt es in diesen immer noch an allgemein brauchbaren Sublimationsvorrichtungen.

Von KOLBE rührt der Vorschlag her, Sublimationen zwischen Uhrgläsern in folgender Art auszuführen. Diese werden aufeinander abgeschiffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpapier dazwischen gelegt und dann durch die von ihm angegebene, aus 2 Messingstreifen bestehende Klammer zusammengehalten. GORUP-BESANEZ empfiehlt nun das Erhitzen auf einem Luftbade (Fig. 26) vorzunehmen, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz werden durch die Papier-

<sup>1</sup> Ann. 93. 265.



scheidewand gewissermassen filtriert und verdichten sich an der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Kristallen. Um das Zu-heiß-werden des oberen Uhrglases zu verhindern, bedeckt man dasselbe zweckmässig mit einem gestrickten kleinen Kühlnetz und läßt auf selbes mit der nötigen Vorsicht tropfenweise Äther fließen.

Die Papierscheidewand verhindert auch ein Zurückfallen des Sublimates in den unteren, den Sublimationsrückstand enthaltenden Raum.

Größere Mengen sublimiert man aus einer Retorte. Schon LIEBIG<sup>1</sup> schlug vor, um das Sublimat der Gefahr einer weiteren Zersetzung durch zu hohe Temperatur zu entziehen, sowie zur Erleichterung der Sublimation überhaupt, einen indifferenten Gasstrom durch die Retorte zu leiten, und verbessert dies die Ausbeute in der That sehr bedeutend, so erhielt er, unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, über 80 % der theoretisch möglichen Menge an Pyrogallussäure aus der Gallussäure.

BAEYER<sup>2</sup> empfiehlt für schwer zu verflüchtigende Körper folgende Art und Weise. Es wird so verfahren, daß der Boden eines kleinen weiten Becherglases mit der Substanz bedeckt wird. Dann wird ein mit niedrigen Füßen versehener Glasdreifuß eingesetzt, auf dem eine die Wände berührende Papierscheibe ruht. Am oberen Rande des Glases befindet sich eine gleiche mit einem

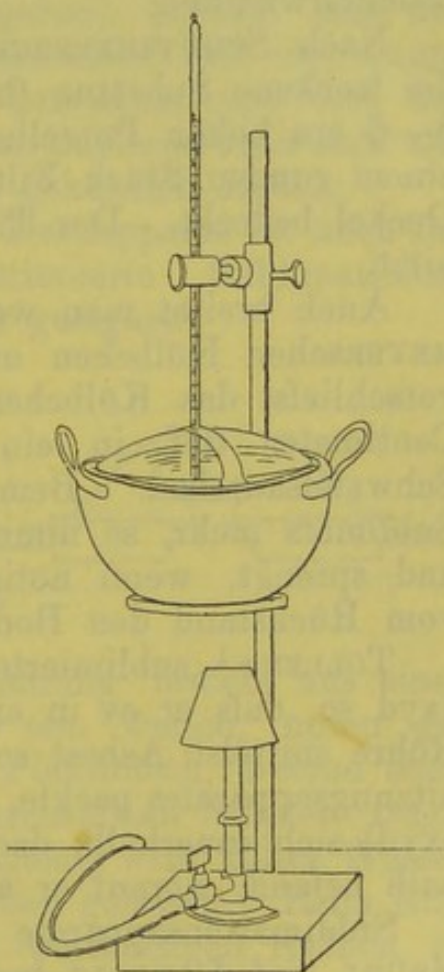


Fig. 26.

<sup>1</sup> Ann. 101. 49. — <sup>2</sup> Ann. 202. 164.



Trichter bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum Boden des Gefäßes geführt. Auf dem Sandbade wird das Glas stark und rasch erhitzt und während des Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Man findet dann das Sublimat zwischen der ersten und zweiten Papierscheibe und im Innern der Trichterwandung.

Nach SCHÜTZENBERGER sublimiert man so, daß man die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel bringt, welchen man mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade erhitzt.

Auch breitet man wohl die Substanz in einem ERLENMEYERSchen Kölbchen auf dem Boden gleichmäßig aus, verschließt das Kölbchen lose und taucht es etwa einen Centimeter tief in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man keine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt man das Gefäß aus dem Bade und sprengt, wenn nötig, zur Trennung des Sublimats vom Rückstand den Boden ab.

TOLLENS<sup>1</sup> sublimierte je ein Gramm Trimethylenoxyd so, daß er es in eine Einschlussröhre gab und die Röhre mittelst Asbest so in die eiserne Röhre eines Erhitzungsapparates packte, daß der Inhalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Ende dagegen sich außerhalb befand, worauf er auf 180—185° erhitzte.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von BRÜHL und LANDOLT beschrieben worden.

BRÜHLS<sup>2</sup> Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublimate geeignet ist, besteht aus einem Dreifuß, auf welchem eine flache Dose ruht. Diese hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist und an der Peripherie zwei gegenüberliegende angelötete Schlauchspitzen,

<sup>1</sup> B. 15. 1830. — <sup>2</sup> B. 22. 238.



vermittels welcher kaltes Wasser durch das Kästchen geleitet wird. Dieses Kühlgefäß bedeckt eine mit abgeschliffenem Rande versehene Glasschale. Der Tiegel hat zweckmässig eine längliche Form und sei aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin. Um die Berührung des Sublimats mit Metall zu vermeiden, wird die Dose mit einer in der Mitte passend gelochten Glasplatte bedeckt (im Originale nicht angegeben). Wählt man die Glasschale ziemlich hoch, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden.

Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen sehr geeignet.

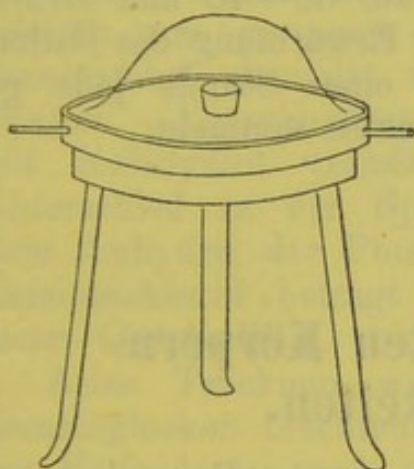


Fig. 27.

LANDOLTS<sup>1</sup> Sublimationsvorrichtung besteht aus einer circa 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein und durch die andere ausfließen gelassen. Beim Eintauchen des Apparates in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist es nötig, den herausragenden Teil der Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den auf-

<sup>1</sup> B. 18. 57.



steigenden Flammengasen zu schützen, indem sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an demselben kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagenzrohr hat sich nicht bewährt.

Im luftverdünnten Raume zu sublimieren, eine sehr empfehlenswerte Methode, ist wohl zuerst von SOMMARUGA<sup>1</sup> versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen, Indigo auf eine der bekannten Arten ohne jede Zersetzung zu sublimieren, brachte er ihn in Ballons von 70—80 cem Inhalt und evacuirierte diese bis auf 30—40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des Ballons mit der Gasflamme, im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimates sammeln.

## Trocknen von festen Körpern und Flüssigkeiten.

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie, speciell für Analysenzwecke, in ein LIEBIGSches Trockenrohr, vor welchem ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet wird, das in dem von LOTHAR MEYER<sup>2</sup> angegebenen Luftbad erhitzt wird. Vertragen die Verbindungen das nicht, und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsiccatoren. In diesen bewahrt man auch bei höherer Temperatur getrocknete Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, auf.

Da weit mehr Substanzen sich durch Belichtung zersetzen, als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsiccator mit dunkler Glasglocke zur Hand zu haben.<sup>3</sup>

Unter die Glasglocke des Exsiccators bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure,

<sup>1</sup> Ann. 195. 305. — <sup>2</sup> B. 22. 879. — <sup>3</sup> LIEBERMANN. B. 21. 2529.



Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Bariumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke. Verlieren Körper beim Trocknen Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welcher letzterem Zwecke man Salmiakkrystalle auf das feste Ätzkali wirft.

MÜLLER-ERZBACH<sup>1</sup> hat gefunden, daß Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt unterscheiden sich voneinander ebenfalls nur wenig in der Anziehung zum Wasser. Natronhydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden. Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrit der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt nur einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilbers.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsiccatorglocken beschleunigt, welche einen Tubulus haben, mit Hilfe dessen man den Exsiccator, nachdem er hergerichtet, evakuieren kann.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen unter dem Exsiccator verdunsten lassen, was ebenfalls durch Evakuieren desselben beschleunigt wird. Auch Warmstellen des Exsiccators führt schneller zum Ziel. Es sind auch Exsiccatoren konstruiert, in denen man die in einer Schale befindliche Flüssigkeit erwärmen und so im luftverdünnten Raume eindunsten kann.

Nach ANSCHÜTZ<sup>2</sup> besteht die Heizvorrichtung aus einem dünnen Bleirohr, welches mit beiden Enden luftdicht durch den die Exsiccatorglocke schließenden passend durchbohrten Stopfen geschoben ist. Durch die dritte Durchbohrung geht die zum Manometer und zur Luftpumpe führende mit Hahn versehene Glasröhre. Das Bleirohr ist spiralförmig zusammengerollt, und diese Spirale ist auf beiden Seiten mit einem Nickel-

<sup>1</sup> B. 14. 1096. — <sup>2</sup> Ann. 228. 305.



drahtnetz überzogen, so daß eine tragfähige Unterlage entsteht.

Das Bleirohr hat, wie aus der Zeichnung ersichtlich, die Form eines Steigbügels. Die zu verdunstende Lösung wird in einem passenden Gefäß auf den zur Seite geschobenen Bügel gestellt, dann der Bügel in die Mitte der Glocke geschoben und die Glocke luftdicht auf die

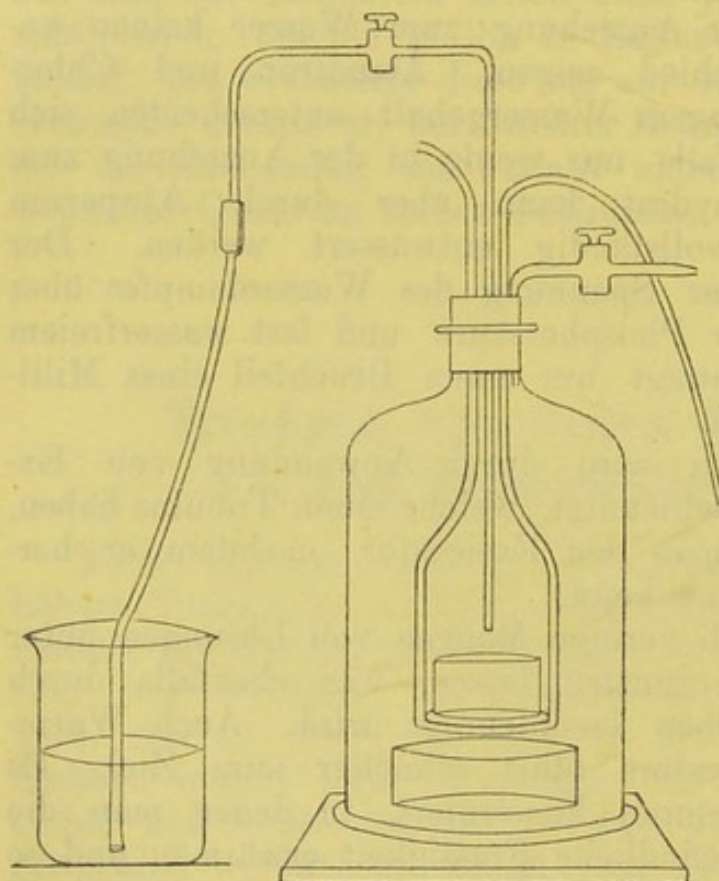


Fig. 27.

als Unterlage dienende Glasplatte aufgesetzt. Sobald das Manometer zeigt, daß die gewünschte Verdünnung erreicht ist, läßt man die Heizflüssigkeit in dem Bleirohr cirkulieren. Durch eine vierte Durchbohrung des Stopfens geht ein zweites mit einem Hahn versehenes Glasrohr, welches in ein nebenstehendes Becherglas taucht. Öffnet man den Hahn, so saugt

die Luftleere die Flüssigkeit an und kann auf die Art die verdampfende Flüssigkeit nachgefüllt werden, ohne den Gang des Apparates zu unterbrechen. Diese Vorrichtung rührt von WALTER<sup>1</sup> her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter als der ANSCHÜTZsche sind.

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 32. 425.



Will man im Exsiccator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder Benzol verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure etc. mit Stücken niedrig schmelzenden Paraffins (am besten Rohparaffin). Das Verdunsten geht, wie LIEBERMANN,<sup>1</sup> dem wir das Verfahren verdanken, angiebt, sehr rasch von statten. Das Paraffin zerfließt, ohne daß seine Absorptionsfähigkeit damit aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten Benzol absorbiert. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

**Flüssigkeiten** trocknet man, indem man in dieselben giebt: Ätzkalk, Bariumoxyd, Chlorcalcium, Kaliumkarbonat, Kaliumhydroxyd, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphor-pentoxyd, Kaliumbisulfat, entwässertes Kupfersulfat oder Kaliumferrocyanid, Natrium, entwässertes Natriumsulfat,<sup>2</sup> Calciumnitrat, Siliciumchlorid.

Man wendet für die betreffende Flüssigkeit natürlich nur solche Mittel an, die auf dieselbe chemisch nicht einwirken.

Das am häufigsten gebrauchte ist Chlorcalcium im geschmolzenen Zustande, weil es in diesem nicht porös ist. Chlorcalcium geht aber mit vielen Substanzen Doppelverbindungen ein. Zur Alkoholtrocknung ist es nicht verwendbar, weil es mit diesem ein Chlorcalciumalkoholat bildet. Benzylalkohol löst sogar in der Wärme soviel davon, daß beim Erkalten das Ganze kristallinisch erstarrt,<sup>3</sup> und LIEBEN<sup>4</sup> giebt an, daß sich die fetten Säuren mit ihm kristallinisch verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindungen ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester und einen Chlorcalciumgluconsäureester von der Formel  $C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5 + CaCl_2$ .

Auch nimmt Chlorcalcium nicht aus allen Flüssigkeiten die letzten Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses für genaue Siedepunktbestimmungen z. B. von Wichtigkeit, so wendet man Natrium (bei Kohlenwasser-

<sup>1</sup>B. 12. 1294. — <sup>2</sup>Ann. 256. 29. — <sup>3</sup>MEYER. B. 14. 2395.

<sup>4</sup>M. Ch. 1. 919.



stoffen), Phosphorpentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumnitrat dient fast nur zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper, sowie zum Trocknen von Dämpfen der salpetrigen Säure.<sup>1</sup>

Mittelst Chlorsilicium befreite LADENBURG<sup>2</sup> einmal Essigäther von den letzten Spuren von Alkohol und Wasser.

WERTHEIM<sup>3</sup> trocknet Flüssigkeiten mit glasiger Phosphorsäure.

Man kommt häufig in die Lage, **absoluten Alkohol** und **absoluten Äther** herstellen zu müssen — neuerdings nennen einige den ersteren Eitelalkohol — und verfährt in diesen Specialfällen folgendermaassen:

1. Man läßt den Alkohol etwa 2 Tage<sup>4</sup> mit viel Ätzkalk in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats<sup>5</sup> so sehr von Wasser befreit, daß Kaliumpermanganat ihn nicht mehr rot, sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkalk auf dem Wasserbade, dessen Stücke den Spiegel des Alkohols überragen müssen, während einer halben bis einer Stunde unter Rückfluß zum Sieden, alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den nunmehr absoluten Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydratbildung zu Pulver, und die damit plötzlich freiwerdende Wärme pflegt ein solches Aufkochen des Alkohols zu veranlassen, daß er teilweise aus dem Kühler geschleu-

<sup>1</sup> Sollte man in die Lage kommen, aus einem Gemisch von Gasen Schwefelkohlenstoffdampf abscheiden zu müssen, so kann dies durch Durchleiten durch eine mit Kautschuk gefüllte Röhre erreicht werden (*Than. Ann. Suppl.* 5. 236).

<sup>2</sup> *B.* 3. 305. — <sup>3</sup> *Ann.* 127. 79. — <sup>4</sup> *Z. Ch.* 1865. 260.

<sup>5</sup> Die Fortlassung der ersten Anteile ist leicht verständlich; und auf die letzten muß man verzichten, weil, wie MENDELEYEFF nachgewiesen hat (*Z. Ch.* 1865. 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol schließlicb wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.



dert wird, wenn das Gefäß zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5 % Wasser, so muß man ihn zwei oder mehrmals derselben Behandlung unterwerfen. Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kalk, weil sonst das Gefäß durch die rasche Hydratisierung des Kalks auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des absoluten Alkohols der Ätzbaryt; sobald nämlich die überstehende Flüssigkeit gelb geworden, hat der Alkohol die letzten Anteile Wasser verloren. Man erhält Ätzbaryt durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei **allmählich** gesteigerter Hitze.

Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zum Entwässern, weil die Destillate sich nach MENDELEJEFF<sup>1</sup> als natrium- und quecksilberhaltig erweisen.

Setzt man dem meist verwendeten Kalk eine kleine Menge Ätzbaryt zu, so kann man an der eintretenden Gelbfärbung schon beim Stehen in der Kälte erkennen, daß der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols eingetreten ist.

Schon RAIMUNDUS LULLUS hat übrigens den Alkohol mit Pottasche zu entwässern versucht.

Nach VINCENT und DELACHANEL<sup>2</sup> ist Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet. Allylalkohol giebt damit die Verbindung  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{BaO}$ . HÜBNER und LELLMANN verfahren deshalb so, daß sie diesen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit Chlorcalcium trockneten.

Absoluten Äther erhält man so, daß man ihn zuerst, nachdem wenn nötig durch Waschen mit Wasser der Alkohol entfernt ist, mit Chlorcalcium oder Phosphor-pentoxyd entwässert und nach dieser Behandlung ihn noch einige Zeit mit Natrium am Rückflusskühler kocht. Nach SQUIBBS<sup>3</sup> wird er auch durch wochenlanges Stehen

<sup>1</sup> Z. Ch. 1865. 260. — <sup>2</sup> Cr. 90. 1360. — <sup>3</sup> B. 18. R. 177.



mit Chlorcalcium wasserfrei. Von SQUIBBS<sup>1</sup> rührt auch die Beobachtung her, daß sich Alkohol nach keiner Methode im Laboratorium so völlig entwässern lasse, wie es im großen erreicht wird, wo er langsam durch gebrannten Kalk in der Kälte filtriert. Ein so hergestellter Alkohol hat ein geringeres spezifisches Gewicht, als es jemals nach einer andern Methode erhalten werden konnte.

Im Anschluß daran mag bemerkt werden, daß selbst derartig getrockneter Alkohol, auch wenn er frei von Wasser, deswegen doch nicht absolut rein ist, da sich mit ihm hergestellte alkoholische Kalilauge allmählich braun färbt, während gut gereinigter Alkohol diese Eigenschaft nicht hat. Nach WALLER<sup>2</sup> kommt man zu diesem, wenn man den zu reinigenden absoluten Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat schüttelt, bis er eine deutliche Färbung annimmt. Man läßt einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und braunes Manganoxyd abgeschieden hat. Hierauf wird ein wenig gefälltes Calciumkarbonat zugegeben, und der Alkohol dann aus einem mit einer HEMPELSchen Röhre versehenen Kolben so destilliert, daß etwa 50 ccm in 20 Minuten übergehen. Von dem Destillat kocht man wiederholt ca. 10 ccm mit 1 ccm starker syrupöser Kalilauge und läßt sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol zum Gebrauche aufgefangen, wobei man indes nicht bis zur völligen Trockne destilliert.

Der so gereinigte Alkohol ist völlig neutral und als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder Silbernitrat sehr gut geeignet. Die Lösungen bleiben selbst nach dem Kochen oder unbegrenzt langem Stehen so farblos wie destilliertes Wasser, wie auch des Verfassers Versuche bestätigen.

---

<sup>1</sup> Z. A. 1887. 94. — <sup>2</sup> Ch. Z. 1890. 23.



## Specieller Teil.

---

### Bromieren.

Man bromiert in den meisten Fällen mit **Brom** für sich oder bei Gegenwart von **Bromüberträgern**.

Außerdem aber auch mit **Bromwasserstoff**,<sup>1</sup> Bromphosphor, Bromkalk, **Bromkupfer** und unterbromigsaurem Kalium.

Das käufliche **Brom** ist niemals rein. Nach REIMANN<sup>2</sup> enthält es bis zu 10 % fremde Bestandteile, namentlich Bromoform.

GEISSNER<sup>3</sup> befreit es von seinem Chlorgehalt durch wiederholtes tüchtiges Schütteln mit destilliertem Wasser, worauf er es mit konzentrierter Schwefelsäure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Teile destilliert.

---

<sup>1</sup> Die Darstellung von Bromwasserstoff wird man am besten nach RECOURA (*Cr.* 110. 784) ausführen. Er empfiehlt hierzu die schon lange bekannte Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wässeriges Brom, die unter Bromwasserstoffentwicklung vor sich geht. Man leitet das Schwefelwasserstoffgas in einem hohen Gefäße durch Brom, das mit Wasser oder besser Bromwasserstoff überschichtet ist. Nachdem das Wasser vollständig gesättigt ist, beginnt eine regelmäßige Entwicklung von Bromwasserstoffgas, welches durch eine Bromwasserstoff- oder Bromkaliumlösung, der ein wenig roter Phosphor zugefügt wird, gewaschen wird. Hierdurch wird es von den mitgerissenen Bromdämpfen befreit. Schwefelwasserstoff ist ihm selbst bei schnellem Einleiten dieses Gases nicht beigemischt.

<sup>2</sup> *B.* 8. 792. — <sup>3</sup> *B.* 9. 1507.



Man befreit Brom von dem in ihm enthaltenen Bromwasserstoff durch Destillation über durch Fällung gewonnenes Mangansuperoxyd oder Quecksilberoxyd<sup>1</sup> und trocknet es durch Schütteln mit Schwefelsäure oder Zugabe von Phosphorpentoxyd.

Trockenes Brom wirkt übrigens viel schwächer als feuchtes, was aus THOMSENS Bestimmungen<sup>2</sup> leicht erklärlich ist, der mitteilt, daß die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff im trockenen Zustande = 8440<sup>c</sup>, bei Gegenwart von Wasser dagegen = 28 376<sup>c</sup> ist.

Man läßt zum Zwecke der Bromierung erstens Brom direkt auf die zu bromierenden Körper wirken und verdampft den etwaigen Überschufs auf dem Wasserbade. Während aber meist Verdünnungsmittel angewendet werden, löste<sup>3</sup> JACOBSEN z. B. Metatoluylsäure direkt in viel überschüssigem Brom, dunstete nach 12 Stunden dessen Überschufs ab, brachte den Rückstand mit Calciumcarbonat in Lösung und erhielt durch Ausfällen mit Salzsäure 2 Monobrommetatoluylsäuren.

Furil wird in Chloroformlösung selbst beim Kochen von Chlor oder Brom nicht angegriffen; als FISCHER<sup>4</sup> dagegen 1 Teil Furil in etwa 40 Teile gut gekühltem Brom löste, erhielt er ein Additionsprodukt von der Formel  $C_{10}H_6Br_8O_4$ .

PAAL<sup>5</sup> trug Phenylmethylfurfuran in überschüssiges Brom, dessen Temperatur so niedrig gehalten war, daß stets ein Teil desselben gefroren blieb. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Reaktionsprodukt vom Brom und Bromwasserstoff befreit. Nach dem Umkristallisieren erwies es sich als Bromphenylmethylfurfurantetrabromid  $C_{11}H_9Br_5O$ .

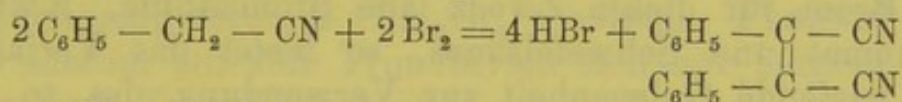
Da Brom bereits bei 58° siedet, wird man häufig in die Lage kommen, mit demselben im Einschlußrohr zu arbeiten. Sein Vereinigungsbestreben ist aber öfters so groß,

<sup>1</sup> B. 13. 1338. — <sup>2</sup> B. 5. 770. — <sup>3</sup> B. 14. 2351.

<sup>4</sup> B. 13. 1338. — <sup>5</sup> B. 17. 2760.



daß man es zu hoch erhitzten Körpern geben kann, mit welchen es sich verbindet, bevor Verflüchtigung eintritt. So liefs es GREIFF<sup>1</sup> in auf 170° erhitztes Orthonitrotoluol eintröpfeln. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure tritt eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugt, daß man dieselbe bei Anwendung von 200 g Material nicht mehr durch äusseres Erhitzen zu unterstützen braucht. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen und die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrte Schmelze mit kohlsaurem Natrium behandelt. Säuren schieden aus dieser Lösung die durch Umlagerung entstandene Dibromanthranilsäure ab. Auch REIMER erzielte, als er Benzylecyanid im Kolben auf 170° erhitzte und Brom langsam zugab, eine heftige Einwirkung, indem sich nach der Gleichung



Dicyanstilben bildete.

Eine sehr gemilderte Form der Einwirkung ist seine Verwendung in Dampfform. Man bringt zu dem Zweck die zu bromierende Substanz neben das Brom unter eine Glasglocke. Diese Methode ist von PÉLIGOT<sup>2</sup> für die Darstellung der Brombenzoësäure bereits im Jahre 1836 verwendet worden, weil die direkte Einwirkung des Broms auf trockenes benzoësaures Silber zu heftig ist. Nachdem diese beiden Körper 24 Stunden nebeneinander gestanden haben, zieht Alkohol die Brombenzoësäure aus, während Bromsilber zurückbleibt.

Versuche KEKULÉ<sup>3</sup>, in derselben Weise zur Brombernsteinsäure zu kommen, hatten keinen Erfolg; es bildet sich wohl Bromsilber, aber Wasser zieht aus dem Gemisch unveränderte Bernsteinsäure aus.

Während derartige Reaktionen im allgemeinen bekanntlich durch Sonnenlicht günstig beeinflusst werden, kommen hierbei Ausnahmen vor. Man kann nämlich die Orthonitro-

<sup>1</sup> B. 13. 288. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 8. 258. — <sup>3</sup> Ann. 117. 122.



zimmtsäure ganz wie die Zimmtsäure selbst bromieren, indem man sie in flüssiges Brom einträgt oder Bromdämpfe auf sie wirken läßt. Merkwürdigerweise verhindert aber das Licht die Aufnahme der Bromdämpfe, so daß nach FRIEDLÄNDERS<sup>1</sup> Beobachtungen Nitrozimmtsäure im Bromdampfe, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. Ausführlichere Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen lieferte SCHRAMM.<sup>2</sup>

Man verfährt für das Bromieren auch so, daß man Bromdampf über die in einer Röhre befindliche Substanz leitet, indem man das Brom in ein hinter dem Rohr befindliches Kölbchen giebt, und nun einen Kohlensäurestrom durch den Apparat treibt. Anwärmen des Kölbchens gestattet Beschleunigung der Reaktion. Entwickelt man das Brom für diesen Zweck aus Bromkalium, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so bietet das Verfahren eine passende Gelegenheit zur Verwendung des so viel als Nebenprodukt auftretenden Bromkaliums.

Für die Bromierung der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe gilt dieselbe Regel, wie sie für das Chlorieren derselben angegeben werden wird. Für das Toluol ist diese Gesetzmäßigkeit unbedingt giltig, nicht aber, wie SCHRAMM<sup>3</sup> gefunden hat, für alle substituierten Toluole. Als er Brom auf geschmolzenes Parabromtoluol im Verhältnis der Molekulargewichte einwirken ließ, erhielt er nämlich Parabrombenzylbromid. Ausbeute fast quantitativ.

Das Brom ist auch im Stande, aus manchen Verbindungen direkt Jod auszutreiben und an seine Stelle zu treten; so kommt man durch Einwirkung desselben auf Chlorjodäthylen zum Chlorbromäthylen  $C_2H_4JCl + Br = C_2H_4BrCl + J$ .

MEYER und MÜLLER<sup>4</sup> finden die Methode zweckmäßig zur Gewinnung von Isopropylbromid. Brom wirkt näm-

<sup>1</sup> B. 13. 2257. — <sup>2</sup> M. Ch. 8. 101. — <sup>3</sup> B. 17. 2922.

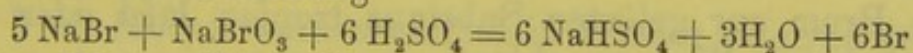
<sup>4</sup> B. 15. 1904.



lich auf das leicht zugängliche sekundäre Propyljodid mit äußerster Heftigkeit unter massenhafter Jodabscheidung ein. Man erhält die beste Ausbeute, die als sehr befriedigend bezeichnet werden kann, wenn man das  $1\frac{1}{2}$ fache der theoretischen Menge an Brom anwendet. HENRY<sup>1</sup> erhielt nach der Gleichung  $\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{Br}_4 = \text{CH}_2\text{Br}_2 + 2\text{BrJ}$ ; indem er das gebildete BrJ mit Kalilauge fort nahm, Bibrommethan.

Die Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen verläuft nicht immer ganz glatt, wenigstens konnte BENNET<sup>2</sup> kein Additionsprodukt der Dichloracrylsäure erhalten. ANDREWS<sup>3</sup> kam zu ihm aber, als er die Dichloracrylsäure mit einem Mol. Brom auf  $100^\circ$  erwärmte. Das fast farblose Additionsprodukt war die erwartete Dichlordibrompropionsäure. HENRY<sup>4</sup> hat durch direkte Addition an das Dipropargyl  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$  sogar das Octodipropargylbromid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_8$  erhalten. FREUND<sup>5</sup> gibt hinwiederum an, daß Trimethylen sich nur langsam mit Brom zum Trimethylenbromid verbinde.

Will man **Brom in statu nascendi** einwirken lassen, so bringt man etwa zur Lösung des betreffenden Körpers Natriumbromid und Natriumbromat und setzt schliesslich die nach der Gleichung



nötige Menge Schwefelsäure zu.<sup>6</sup>

HEINICHEN<sup>7</sup> konnte bei der Darstellung der Dibromsulfanilsäure, wozu er teils von der Sulfanilsäure selbst, teils von deren Barytsalz ausging, nur wenn er mit Brom in statu nascendi arbeitete, die Bildung von Tribromanilin ganz vermeiden. Zu dem Zweck verwendet er entweder eine frisch bereitete Auflösung von Brom in Natronlauge, die verdünnt der mit der nötigen Menge Salzsäure vermischten Sulfanilsäure langsam zutröpfelt, oder bromsaures Salz, indem er der Sulfanilsäure die entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure zusetzt. Er löste z. B. 17,3 g

<sup>1</sup> *Ann. Ch. Ph.* 30. 266. — <sup>2</sup> *B.* 12. 656. — <sup>3</sup> *B.* 14. 1679.

<sup>4</sup> *J. pr. Ch.* 117. 231. — <sup>5</sup> *M. Ch.* 2. 642. — <sup>6</sup> *D. R. P.* 26642.

<sup>7</sup> *Ann.* 253. 269.



Sulfanilsäure in 500 ccm heißem Wasser und vermischte mit 37,6 g einer 43%igen Bromwasserstoffsäure. Dazu wurde unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g  $\text{KBrO}_3$  in 250 ccm Wasser getropft. Dauer der Bromierung 30 Minuten. Ausbeute 90 %; mit der Lösung von Brom in Natronlauge erhielt er sogar 95 %.

Zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung des Broms verdünnt man dasselbe oder löst man es in Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Wasser, bezw. in Mischungen der ersteren.

Seltener werden für den Zweck Alkohol, Bromkaliumlösung, Bromwasser, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigäther und ähnliche benutzt. Doch ist die Wahl des Lösungsmittels nicht etwa immer gleichgiltig.

Ebenso löst man auch die der Einwirkung des Broms zu unterwerfenden Substanzen in für diese passend gewählten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln.

Allgemein zu bemerken wäre, daß es sich oft vorteilhaft erweist, statt freier Säuren deren Ester oder Silbersalze zu bromieren.

Man verfährt im allgemeinen so, daß man das gelöste Brom zur gelösten Substanz tropfen läßt oder den umgekehrten Weg einschlägt.

BÖTTINGER<sup>1</sup> fand es zweckmäßig, die Bromierung der Anhydropyrogallopropionsäure z. B. in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform vorzunehmen. Dabei wird die dreifach und die fünffach gebromte Säure gebildet.

Kocht man nach SCHUNK und ROEMER<sup>2</sup> Flavopurpurin mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so tritt keine Reaktion ein. Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten Nadeln von Tribromflavopurpurin.

MICHAEL<sup>3</sup> zeigte, daß, wenn man 1 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Brom (besser ein geringer Überschuss) und etwas Schwefelkohlenstoff in völlig trockenem Zustande am

<sup>1</sup> B. 16. 2411. — <sup>2</sup> B. 10. 1823. — <sup>3</sup> Ann. Ch. 5. 203.



Rückflusskühler erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, man bis 90 % der theoretischen Menge an Monobromessigsäure erhält. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure erfordert hier wie bei allen Bromierungen die Anwendung von Brom in geringem Überschuss (circa 5 %), weil es nicht zu vermeiden ist, daß etwas davon von den Bromwasserstoffsäuredämpfen mitgerissen wird.

Für die Homologen der Essigsäure ist dies Verfahren nicht anwendbar, dagegen fand MICHAEL,<sup>1</sup> daß deren Chloride nach dieser Methode bromiert werden können (siehe die VOLHARDSche Methode, die auf Gegenwart von Phosphor beruht). Man erhitzt das Chlorid dazu mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das bromierte Derivat zu bilden und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung. Brom und Schwefelkohlenstoff müssen auch hier gut trocken sein. Durch Eingießen des bromierten Chlorids in Wasser erhält man die Säure, in Alkohol den entsprechenden bromierten Ester. MICHAEL bromierte nach der Methode 200 g Buttersäurechlorid in etwa 10 Stunden, und erhielt schliesslich nahezu die berechnete Menge Brombuttersäureester.

Viele Körper werden einfach in Wasser aufgeschwemmt oder gelöst und durch Bromzusatz bromiert.

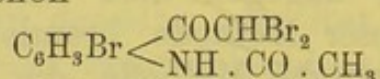
CLAUS<sup>2</sup> giebt an, daß man die drei Chlorbenzoësäuren, die sich beim Bromieren recht verschieden verhalten, leicht in ihre Bromsubstitutionsprodukte überführt, wenn man die heisse Lösung ihrer Silbersalze mit Brom versetzt. So fällt die Orthochlorbrombenzoësäure, während die Orthochlorbenzoësäure auch bei längerem Erhitzen im Einschlussrohr vom Brom so gut wie gar nicht verändert wird, aus der heissen, wässerigen Lösung des orthochlorbenzoësauren Silbers nach Zusatz von Brom beim Erkalten sofort in Kristallen aus.

Wie sehr verschieden derselbe Körper vom Brom je nach den Lösungsmitteln angegriffen werden kann, mag

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 143. 92. — <sup>2</sup> *B.* 5. 656.



noch folgende Mitteilung von BAEYER und BLOEM<sup>1</sup> zeigen. Das Acetylamidoderivat des Acetophenons liefert bei Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung<sup>2</sup> vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an zwei Stellen im Kern und in der Seitenkette statt, und man erhält das Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon



Den Alkohol kann man als Verdünnungsmittel nur dann verwenden, wenn Brom viel schneller auf die gelöste Substanz als auf ihn einwirkt. So verdünnte WALLACH<sup>3</sup> 1 Volum Terpen mit 4 Volum Alkohol und 4 Volum Äther und gab allmählich 0,7 Teile Brom zu. Das entstehende Tetrabromid ist in Alkohol fast unlöslich, während derselbe reichlich von den öligen Nebenprodukten löst, die sich stets gleichzeitig bilden.

KRONFELD<sup>4</sup> fand, daß salzsaures Amidonaphtochinonimid in wässriger Lösung am besten durch eine Lösung von Brom in Bromkalium in einen gebromten Körper übergeführt wird.

Bromwasser enthält nach SLESSOR<sup>5</sup> bei 5° 3,6%, bei 30° 3,1% Brom, und kann zum Bromieren Verwendung finden. FISCHER<sup>6</sup> erwärmte z. B. fein gepulvertes Dibrompyvureid mit der zwanzigfachen Menge gesättigten Bromwassers auf dem Wasserbade, welches dadurch bald in Tribrompyvurin übergeht, das sich beim Erkalten ausscheidet. Ausbeute 120% des angewandten Dibrompyvureids.

JAMES<sup>7</sup> löste 200 g Brom in 1 kg eines Gemisches von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser und leitete unter Kühlen mit Eis Chlor bis zur Sättigung ein, dann wurde Äthylen eingeleitet und das abgeschiedene Öl durch Destillation gereinigt; es wurde 140 g Äthylenchlorobromid erhalten.

<sup>1</sup> B. 17. 966. — <sup>2</sup> Siehe auch M. Ch. 10. 813. — <sup>3</sup> Ann. 227. 280.

<sup>4</sup> B. 17. 716. — <sup>5</sup> New Edinb. Phil. Journ. 7. 287.

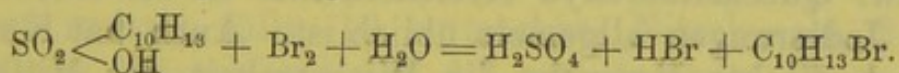
<sup>6</sup> Ann. 239. 189. — <sup>7</sup> B. 16. 79.



Nach MABERY und LLOYD<sup>1</sup> erhält man übrigens von überschüssigem Brom freies Monochlorbrom, wenn man Brom bei 0° mit Chlor sättigt, das Produkt in Chloroform löst und nochmals bei 0° mit Chlor sättigt.

Bei seinen Versuchen, Aldehyd zu bromieren, fand PINNER,<sup>2</sup> daß, wenn man ihn in Form von Paraldehyd mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, sich keine analysierbaren Substanzen gewinnen lassen, wohl aber solche erhalten werden, wenn man den Paraldehyd mit etwas mehr als seinem doppelten Gewicht Essigäther verdünnt. Er kam so zum Dibrom- und Tribromaldehyd.

Die häufiger beobachtete Erscheinung, daß aromatische Sulfosäuren bei der Einwirkung von Brom, gebromte Kohlenwasserstoffe liefern, ist zuerst von KELBE<sup>3</sup> als ziemlich allgemein gültige Reaktion erkannt worden. Durch Einwirkung von Brom auf eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 39,5 g  $\alpha$ -cymolsulfosaurem Natrium erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theoretische Ausbeute 31,3 g betragen hätte.



Und zwar geht diese Reaktion um so leichter von statten, je leichter der betreffende Kohlenwasserstoff von Brom angegriffen wird. Sie wird sich also in den Fällen empfehlen, wo die direkte Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe zu heftig verläuft. (Die Erfolge mit Chlor sind wenig zufriedenstellend.<sup>4</sup>)

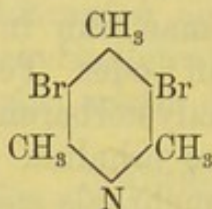
In ähnlicher Weise wirkt Brom auf das Kaliumsalz der Collidincarbonsäure. Während Collidin mit Brom keine Substitutionsprodukte liefert, werden solche durch diese Reaktion leicht erhalten. Als PFEIFFER<sup>5</sup> auf das Kaliumsalz der genannten Säure, das im dreifachen Gewicht Wasser gelöst war, die doppelte Gewichtsmenge Brom am Rückflusskühler wirken ließ, begann lebhaftere Reaktion. Zum Schluß wurde noch einige Minuten zum

<sup>1</sup> B. 17. R. 475. — <sup>2</sup> Ann. 209. 48. — <sup>3</sup> Ann. 179. 68.

<sup>4</sup> B. 16. 617. — <sup>5</sup> B. 20. 1345.

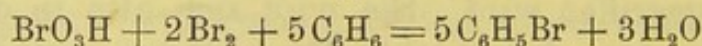


Sieden erhitzt und dann durch Natriumhydroxyd das überschüssige Brom entfernt. Das hinterbleibende Öl erstarrte zu Kristallen, die sich nach einmaligem Umkristallisieren als reines symmetrisches Dibromcollidin erwiesen.



Ganz ebenso verhielt sich die Lutidindicarbonsäure. Bei anderen Säuren der Gruppe wie der Chinolinsäure ist der Verlauf weniger glatt.

Bei fast allen besprochenen Methoden der Einführung von Brom in organische Körper entweicht Bromwasserstoffsäure. Ist diese der Reaktion nicht zuträglich, so sucht man sie durch gleichzeitig durchgeleitete Luft<sup>1</sup> oder Kohlensäure zu entfernen. Am sichersten wird man diesen Zweck durch Zugabe von bromsaurem Kalium bzw. Quecksilberoxyd erreichen, also in der Art wie es bei Jodierungen allgemein üblich ist. Auch hat KRAFFT<sup>2</sup> durch direkte Versuche die Wirksamkeit des Mittels erprobt. Als er bromsaures Kalium, Brom und Benzol im Verhältnis der Gleichung



zusammengab und genügend mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure, um das Kalium des bromsauren Salzes zu binden, zusetzte, war die glatt verlaufende Reaktion nach 2 Stunden beendet. Ausbeute 70—80% der Theorie.

Sollte sich bei einer Reaktion selbstentzündliches Bromacetylen entwickeln, so verfährt man, wie es für das Chloracetylen angegeben werden wird.

Nach Art der Chlorüberträger hat man auch **Bromüberträger** und zwar dienen als solche das Jod, das **Eisenchlorid**, das Aluminiumbromid und der **Phosphor**

<sup>1</sup> B. 13. 837. — <sup>2</sup> B. 8. 1044.



nebst einigen anderen außer von ihren Entdeckern kaum verwendeten Körpern. Die ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken wir SCHEUFELN.<sup>1</sup>

Das Jod wird als solches dem Brom zugesetzt, welches letztere dadurch bedeutend aktiver wird.

Wie KOLBE gefunden, wirkt Brom selbst dann nicht unter Bromidbildung auf Schwefelkohlenstoff ein, wenn die gemischten Dämpfe dieser zwei Körper durch rotglühende Röhren geleitet werden. Als aber BOLAS und GROVES<sup>2</sup> 2 Teile Schwefelkohlenstoff mit 14 Teilen Brom und 3 Teilen Jod 48 Stunden bei 150° im Einschlussrohr digerierten und dessen Inhalt nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge destillierten, bekamen sie Tetrabromkohlenstoff.

KEKULÉ hatte durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol schliesslich Pentabrombenzol erhalten,<sup>3</sup> während die Darstellung des hexasubstituierten Produkts erst GESSNER<sup>4</sup> gelang, der Benzol mit chlorfreiem Brom, dem Jod zugesetzt war, 150 Stunden auf 350—400° erhitzte (siehe weiterhin).

SCHEUFELN<sup>5</sup> füllte 10 g trocknes Nitrobenzol, 2 g wasserfreies Eisenchlorid und 4,3 cem trocknes Brom in ein Rohr, erhitzte 12 Stunden auf 100° und erhielt vollkommen chlorfreies Bromnitrobenzol; als er 14 g Monobromnitrobenzol, 11,2 g Brom und 4 g Eisenchlorid alsdann ebenso lange auf 75—80° erwärmte, hatte sich Paradibromnitrobenzol gebildet.

Auf Benzol wirkt Brom bekanntlich nur bei wochenlangem Stehen ein, als er aber zu 30 g Benzol, die er mit 5 g Eisenchlorid versetzte, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben Brom tropfen liefs, war die Einwirkung so heftig, daß gekühlt werden mußte. Als er zu 300 g Brom, welchem einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt waren, langsam Benzol unter Abkühlung zutropfelte, erhielt er aus 17 g Benzol 110 g Hexabrombenzol, während die Theorie 119 g verlangt.

<sup>1</sup> Ann. 231. 152. — <sup>2</sup> B. 3. 508. — <sup>3</sup> Ann. 137. 172.

<sup>4</sup> B. 9. 1507. — <sup>5</sup> Ann. 231. 164.



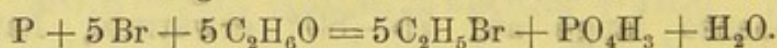
Auch Aluminiumbromid ist ein vorzüglicher Bromüberträger und nach GUSTAVSON<sup>1</sup> gehen  $\text{OCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  durch dasselbe in die entsprechenden Bromide über.

BLÜMLEIN<sup>2</sup> trug in 150 g Brom unter guter Abkühlung 1 g Aluminium nach und nach ein, welches sich unter Feuererscheinung löste. Nach dem es wieder auf  $0^\circ$  abgekühlt war, gab er allmählich 10 g  $\alpha$ -Naphthol zu. Nach Abdunsten des Broms kochte er den Rückstand mit Cumol aus, worauf das entstandene Pentabromnaphthol  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{Br}_5\cdot\text{OH}$  ungelöst zurückblieb.

RIS<sup>3</sup> trug staubfeines  $\beta$ -Dinaphtylamin in mehr als die achtmal molekulare Menge aluminiumhaltiges Brom allmählich ein, wobei sich eine teigige Masse bildete, die mit Wasser zerrührt wurde. Der Rückstand erwies sich als Oktobrom- $\beta$ -Dinaphtylamin  $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{Br}_8\text{N}$ .

Die Methode, den Phosphor als Halogenüberträger zu verwenden, rührt von CORENWINDER<sup>4</sup> her, der durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser Jodwasserstoff erzeugte. Auf die Möglichkeit, den roten Phosphor für derartige Zwecke statt des gelben zu verwenden, hat zuerst PERSONNE<sup>5</sup> hingewiesen. Allgemeine Verwendung findet die Methode zur Darstellung gebromter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung



Man bringt z. B. zur Gewinnung von Bromäthyl den roten Phosphor in eine mit Rückflusskühler versehene Retorte, übergießt ihn mit der berechneten Menge wenigstens 90% Alkohols und läßt die berechnete Menge Brom langsam zufließen, wobei wegen der heftigen Reaktion gekühlt werden muß, und erhält schließlich das reine Bromäthyl durch fraktionierte Destillation (siehe auch Jodäthyl).

HELL<sup>6</sup> wies zuerst auf die Leichtigkeit hin, mit welcher sich **Säuren bei Gegenwart von Phosphor bromieren**

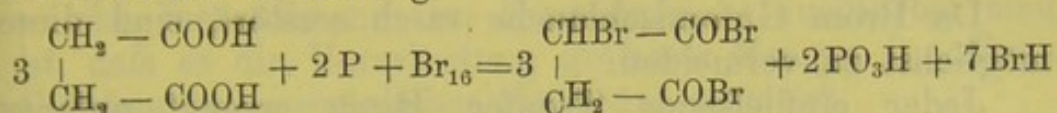
<sup>1</sup> B. 14. 1709. — <sup>2</sup> B. 17. 2486. — <sup>3</sup> B. 20. 2621.

<sup>4</sup> Ann. Ch. Ph. 30. 248. — <sup>5</sup> Cr. 52. 468. — <sup>6</sup> B. 14. 891.



lassen. VOLHARD<sup>1</sup> zeigte dann, welche glänzenden Erfolge sich nach dieser fast wieder vergessenen Methode erzielen lassen, wenn man sie unter den für sie geeigneten Bedingungen zur Anwendung bringt.

Die Darstellung des Bromids der Brombernsteinsäure, die nach der Gleichung



erfolgt, beschreibt er folgendermaßen:

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf dieser Art der Bromierung ist vollkommene Trockenheit der Materialien. Da der rote Phosphor meist Phosphorsäure enthält, wäscht man ihn mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und trocknet ihn wieder. Bernsteinsäure und Phosphor werden gut zusammengerieben, und während des Zutropfens des Broms muß man durch Bewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien sorgen.

Es ist nötig, einen geringen Überschufs von Phosphor und mehr Brom, als die Theorie verlangt, zu nehmen. Der entweichende Bromwasserstoff reißt bei stürmischer Entwicklung von 5 bis zu 16% des Broms mit.

Zweckmäßig nimmt man die Reaktion in einer tubulierten Retorte vor, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und 70 cm Länge verlängert ist. Das Rohr wird durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läßt. Das aus dem Kühler ragende Ende des Rohres wird mit Absorptionsflaschen zur Bindung des Bromwasserstoffs verbunden. Das Verbindungsrohr reicht nur bis unter den Kork der ersten dieser Flaschen. Man verwendet ihrer 2, die etwas Wasser enthalten und durch beinahe bis zum Boden reichende Röhren miteinander in Verbindung stehen, so daß die Flüssigkeit aus der einen in die andere wechseln kann und doch die Möglichkeit des Zurücksteigens in die Retorte ausgeschlossen ist. Weiterhin werden die Gase

<sup>1</sup> Ann. 242. 144.



in eine große offene Flasche mit Wasser eingeleitet, jedoch derart, daß das Gasleitungsrohr das Wasser nicht berührt. Bromwasserstoff und Brom werden hier selbst bei rascher Entwicklung vollständig absorbiert, während die 2 Waschfläschchen den Gang der Gasentwicklung anzeigen.

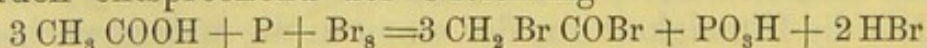
Da Brom Gummischläuche rasch zerstört, sind diese möglichst zu vermeiden.

Jeder einfließende Tropfen Brom erzeugt anfangs Feuererscheinung, welcher stürmische Bromwasserstoffentwicklung folgt, weshalb man es namentlich anfangs langsam zufließen lassen muß. Wenn keine momentane Reaktion mehr zu bemerken, läßt man ein wenig abkühlen, bevor man den Rest zugiebt. Nunmehr erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms. Mehr als 200 g Bernsteinsäure kann man nicht gut auf einmal verarbeiten, die Dauer der Reaktion wird unter den erwähnten Bedingungen, von denen man womöglich nicht abweiche, 3 bis 5 Stunden betragen.

Geht man vom Bernsteinsäureanhydrid aus, so verläuft die Reaktion wesentlich ruhiger, siehe S. 118.

Für je 100 g verarbeitete Bernsteinsäure bringt man einen halben Liter Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, entfernt die Lampe und läßt das Chlorid aus einem Tropftrichter einfließen. Man arbeite wegen der heftigen Dämpfe unter einem gut ziehenden Abzuge. Nach Zugabe allen Bromids wird filtriert und der Lösung schließlich durch vieles Schütteln mit Aether die Brombernsteinsäure entzogen. Ausbeute 80—90% der Theorie. Gießt man das Bromid in Alkohole, so erhält man natürlich sofort die entsprechenden Ester.

In derselben Weise lassen sich auch die  $\alpha$ -bromierten Bromide der Fettsäuren gewinnen. Die Ingredienzien werden entsprechend der Gleichung



angewendet. Da die flüssige Fettsäure den amorphen Phosphor bedeckt, ist hier die Reaktion bei weitem weniger heftig, als bei der Bernsteinsäure. Bei dieser Methode darf man aber trotzdem nie die nötige Vorsicht



vernachlässigen. Behufs Darstellung der Säure läßt man das Bromid in kochendes Wasser eintropfen, von welchem etwas mehr als zur Zersetzung nötig angewandt wird. Die bromierte Säure wird durch wiederholte Destillation im luftverdünntem Raume gereinigt. Ausbeute vorzüglich.

Der große Vorteil des Verfahrens gegen die früheren, welche fast alle nur im Einschlussrohr ausführbar sind, ist, daß es die Verarbeitung größerer Mengen in offenen Gefäßen bei vorzüglicher Ausbeute gestattet.

Die so erhaltenen bromierten Säurebromide lassen sich übrigens, wie Verfasser<sup>1</sup> gefunden hat, durch Zugabe von Brom im Einschlussrohr bei ca. 100° leicht in dibromierte Produkte überführen.

Die **Bromwasserstoffsäure**, die, wenn man sie ganz trocken wünscht, am besten über Phosphorpentoxyd geleitet wird, liefert mit Alkoholen, wenn man sie in diese einleitet und schließlich mit ihr auf 100° im Einschlussrohr erhitzt, bromierte Kohlenwasserstoffe. Für gewöhnlich wird man aber in solchen Fällen den Phosphor als Überträger des Broms benutzen.

VELEY<sup>2</sup> sättigte z. B. trocknes Glycerin mit trockenem Bromwasserstoff, wusch hierauf mit Kalilauge und destillierte unter vermindertem Druck. Er kam so zum Monobromhydrin.

Die außerordentliche Löslichkeit des Bromwasserstoffs in Eisessig, bei gewöhnlicher Temperatur löst er 68% desselben,<sup>3</sup> läßt diese Lösung besonders für Additionszwecke an ungesättigte Verbindungen geeignet erscheinen, wozu sie auch viel verwendet wird. Man erhitzt, wenn nötig, wie ANSCHÜTZ und KINNKUTT angeben, — die so aus Zimmtsäure Monobromhydrozimmtsäure darstellten, — kurze Zeit im Einschlussrohr im Wasserbade.

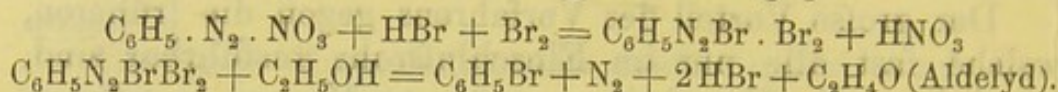
Durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Diazokörper kommt man natürlich auch zu bromierten Körpern,<sup>4</sup> nur ist der Verlauf bei diesem Halogen nicht so glatt wie beim Jod. Man thut gut, die Lösung des Diazo-

<sup>1</sup> *Ann.* 251. 346. — <sup>2</sup> *Ch. N.* 47. 39. — <sup>3</sup> *B.* 11. 1221.

<sup>4</sup> *Ann.* 137. 49.



salses mit starker Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu versetzen. Dadurch wird die Bildung eines Perbromides veranlaßt, welches beim Kochen mit Alkohol in einen bromhaltigen Körper übergeht. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben



Die Ausbeuten des Verfahrens lassen nach RICHTER<sup>1</sup> oft viel zu wünschen übrig. Dagegen kam er z. B. quantitativ vom Tribromanilin zum Tetrabrombenzol, als er ersteres mit Eisessig übergoss und salpetrige Säure einleitete, bis alles in Lösung gegangen war. Fügt man zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so erstarrt sie sofort zu Kristallen des Tribrombenzoldiazobromid  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_5\text{N}_2\text{Br}$ , kocht man nunmehr nach fernerm Zusatz von Eisessig bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so kristallisiert beim Erkalten das Tetrabrombenzol aus.

Während wir in Phosphorpentachlorid ein so brauchbares Mittel zur Gewinnung von Säurechloriden besitzen, ist das **Pentabromid** für den Zweck kaum verwendbar. Selbst Benzoësäure und Phosphorpentabromid wirken, wie CLAISEN<sup>2</sup> gefunden hat, kaum aufeinander ein. Viel leichter kam er zum Benzoylbromid mittelst des **Phosphortribromids**.

Vorher geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoësäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt. Nach Auflösung der Benzoësäure erfolgt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen. Nach viertelstündigem Erwärmen destilliert man im Vakuum ab, und rektifiziert das Destillat unter gewöhnlichem Druck. Aus 500 g Benzoësäure wurden nach diesem Verfahren gegen 400 g Bromid gewonnen.

Statt des Phosphorpentabromids wird häufig das **Phosphorchlorobromid**  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$  verwendet. LADENDURG

<sup>1</sup> B. 8. 1428. — <sup>2</sup> B. 14. 2474.



und FRIEDEL zeigten wohl zuerst, daß es sich organischen sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber durchaus dem Fünffachbromphosphor ähnlich verhält. Man erhält es durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid bei niedriger Temperatur. Nach MICHAELIS<sup>1</sup> schließt man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so ein, daß diese zur Hälfte davon erfüllt ist. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet, und durch Umkehren der Röhre läuft das überschüssige Phosphorchlorür von den Kristallen des Chlorobromids ab. Diese von gelbroter Farbe zerfallen bereits bei 35°.

PATERNO und PISATI<sup>2</sup> führten damit Aldehyd in Äthylidenbromid  $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  über, und MICHAEL<sup>3</sup> erhielt damit aus dem Butylaldehyd das Butylidenbromid.

LELLMANN und SCHWADERER<sup>4</sup> ließen **Bromkalk** auf Piperidin wirken. Sie setzten nämlich zu 300 g mit Wasser angerührten Kalkhydrats 130 g Brom und ließen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam eine Lösung von Piperidin in Wasser zufließen, während gleichzeitig ein Dampfstrom durch die Retorte geleitet wurde. Das in der Vorlage sich ansammelnde Öl erwies sich als Brompiperidin  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NBr}$ . Schon früher hatte übrigens PREIBISCH<sup>5</sup> Bromkalk auf Nitromethan, aber ohne Erfolg einwirken lassen.

**Kupferbromür** für die SANDMEYERSche Reaktion<sup>6</sup> (siehe weiterhin beim Abschnitt Chlorieren) bereitet man so: 125 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , 360 g  $\text{KBr}$ , 800 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 110 g konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 200 g  $\text{Cu}$  werden bis zur annähernden Entfärbung am Rückflusskühler gekocht. Anilin z. B. geht also durch dieses Reagenz, in entsprechender Weise für die Behandlung mit der Lösung vorbereitet, in Brombenzol über.

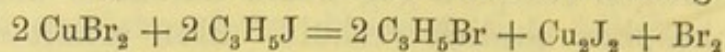
Zur Überführung organischer Jodide in Bromide ist das **Kupferbromid** sehr wegen seiner Leichtlöslichkeit

<sup>1</sup> B. 5. 9. — <sup>2</sup> Ann. 221. 137. — <sup>3</sup> B. 14. 2105. — <sup>4</sup> B. 22. 1327.

<sup>5</sup> J. pr. Ch. 116. 316. — <sup>6</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 69.



in Alkohol verwendbar. Mischt man seine Lösung mit Jodallyl z. B., so entsteht nach der Gleichung



ein Niederschlag des unlöslichen Kupferjodür.

Das freiwerdende Brom kann allerdings bei solchen Umsetzungen störend wirken.

Mit Bromkalium und Bromsilber lassen sich auch derartige Umsetzungen erzwingen, meist sind sie aber nicht glatt, und die Ausbeuten sehr schlecht.

CIAMICIAN und SILBER<sup>1</sup> ließen eine 5% Lösung von **unterbromigsaurem Kalium** auf Pyrrol wirken, und erhielten dadurch hauptsächlich Bibrommaleinimid.

## Chlorieren.

Man führt in organische Verbindungen Chlor hauptsächlich durch direkte Einwirkung von **Chlorgas** (Salzsäure) und durch **Phosphorpentachlorid** ein. Seltener zur Verwendung gelangen etwa Acetylchlorid, Antimonpentachlorid, Chlorkalk (unterchlorige Säure), Chlorschwefel, Kupferchlorür, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Quecksilberchlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.

Man entwickelt Chlorgas durch Übergießen eines Gemisches von 5 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Braunstein mit einer **kalten** Mischung von 12 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 6 Teilen Wasser und gelindes Erwärmen, und erhält so einen gleichmäßigen fast trocknen Chlorstrom. Neuerdings empfiehlt KLASON<sup>2</sup> das Gas aus Braunstein und Salzsäure in einem von ihm beschriebenen thönernen Apparate zu entwickeln.

Auf die Benutzung des Chlorkalks als Chlorquelle für Laboratorien hat wohl zuerst ernstlich KÄMMERER hingewiesen.<sup>3</sup> Als dann WINKLER<sup>4</sup> im Jahre 1887 mitteilte, daß sich der Prozeß der Zersetzung des Chlorkalks durch

<sup>1</sup> B. 17. 1745. — <sup>2</sup> B. 23. 330. — <sup>3</sup> B. 9. 1548. — <sup>4</sup> B. 20. 184.



Salzsäure, wenn man den Chlorkalk mit Gips formt, im KIPPSchen Apparate ausführen lasse, fand die Methode viele Anhänger. Nach KLASON<sup>1</sup> hat man das Formen gar nicht nötig, sondern kann ihn als Pulver verwenden. Trotzdem ist die Bereitungsweise von vielen bereits wieder verlassen, weil ihr bei längere Zeit fortgesetzter Benutzung des Apparates mancherlei Übelstände anhaften.

Nachdem nunmehr die Badische Anilin- und Soda-fabrik<sup>2</sup> flüssiges Chlor in den Handel bringt, werden größere Laboratorien zu dem Gebrauche dieses übergehen können.

Da Chlor Korke und Kautschuk stark angreift, sind diese, wenn möglich, mit Vaseline zu überziehen. Werden Gummistopfen mit diesem Mittel eingerieben, so widerstehen sie sehr lange der Einwirkung des Chlors und behalten sogar ihre Weichheit (KLASON).

Will man Chlor auf Flüssigkeiten wirken lassen, so kann man es direkt in diese einleiten. Um eine zu heftige Einwirkung zu mildern, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser oder andern entsprechenden Verdünnungsmitteln (Chloroform, Eisessig etc.). Soll dies jedoch vermieden werden, so verdünnt man das Chlor,<sup>3</sup> indem man durch dessen Entwicklungsgefäß zugleich einen Luft- oder Kohlensäurestrom treibt, resp. einen solchen durch den passend hergerichteten Apparat ansaugt.

Die Menge des von der Flüssigkeit aufgenommenen Chlors erfährt man durch direkte Wägung und kontrolliert auf die Art, falls durch direktes Chlorieren mehrere Chloratome in die Verbindung eintreten können, ob bereits eine genügende Menge eingeleitet ist.

Will man nur eine ganz bestimmte, genau berechnete Quantität von Chlor einführen, so entwickelt man dieses aus abgewogenen Mengen von Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat und Salzsäure.

Bei Körpern der aromatischen Reihe ist die Temperatur von großem Einfluß darauf, an welche Stellen

<sup>1</sup> B. 23. 336. — <sup>2</sup> D. R. P. 50329. — <sup>3</sup> Ann. 246. 98.



die Chloratome eintreten. So fand VARNHOLT,<sup>1</sup> daß wenn man Phenol bei möglichst niedriger Temperatur, so daß eben das Erstarren vermieden wird, mit Chlor behandelt, sich bis 43 % an Orthochlorphenol bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger von diesem neben dem gleichzeitig entstehenden Parachlorphenol entsteht. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt die Regel, daß bei Gegenwart von Chlorüberträgern (siehe weiterhin) das Chlor in die Phenylgruppe tritt, wenn man in der Kälte arbeitet, chlort man dagegen bei Siedetemperatur, so geht es in die Seitenkette.

Die Einwirkung des Chlors in direktem Sonnenlicht ist stets lebhafter als im zerstreuten Tageslicht. So wirkt es auf Chloroform nur unter dieser Bedingung und geht dabei dieses in Tetrachlorkohlenstoff über.

Sind feste Körper zu chlorieren, so löst man sie in Wasser, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Äther und verfährt mit den Lösungen wie mit Flüssigkeiten. Als Zeichen, daß ein Körper nicht mehr im stande ist, Chlor aufzunehmen, betrachtet man die von freiem Chlor herrührende grünliche Färbung der Flüssigkeit. Solchen Überschufs entfernt man durch Zugabe von etwas schwefliger Säure, oder auch einfach durch Erwärmen.

Auch Schütteln mit Quecksilber nimmt ihn fort, dann muß man aber beachten, daß, wenn derartige Lösungen mit Äther extrahiert werden, in diesen Chlorquecksilber mit übergeht.

Sehr selten wird man als Lösungsmittel Schwefelsäure verwenden. So soll man beispielsweise Phtalsäureanhydrid<sup>2</sup> mit Schwefelsäure von 50—60 % Anhydridgehalt auf 60° erwärmen und unter Zusatz von etwas Jod Chlor einleiten, wobei die Temperatur allmählich auf 180—200° gesteigert wird. Man erhält dann Tetrachlorphtalsäure (und kann nach demselben Verfahren auch Tetrabrom- und Tetrajodphtalsäure gewinnen).

Unzersetzt schmelzbare Körper werden auch ge-

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 144. 22. — <sup>2</sup> *D. R. P.* 50177.



schmolzen und durch diese Flüssigkeit dann Chlor geleitet. Paranitrotoluol<sup>1</sup> z. B., welches im Ölbade auf 130° erhitzt ist, wird zu seiner Chlorierung unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160° so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt ist. Die Reaktionsmasse wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen und zum Schluss aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet sich so Paranitrobenzylidenchlorid, dessen Herstellung auf anderm Wege kaum zu gelingen scheint.

Um das Chlor auf möglichst grofse Oberflächen wirken zu lassen, wird man etwa wie CLOËZ<sup>2</sup> verfahren. Er löste Citronensäure in ihrem anderthalbfachen Gewicht Wasser, liefs diese Lösung auf Bimssteinstücke tröpfeln, indem zugleich von unten ihr ein Chlorstrom entgegengeleitet wurde, und erhielt so Pentachloraceton.

Kann sich beim Chlorieren einer Flüssigkeit das in Berührung mit Luft selbstentzündliche Monochloracetylen entwickeln, wodurch Explosion und Zertrümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so mufs während der Reaktion ein starker indifferenter Gasstrom durch die Gefäfsse geleitet werden.

Will man auf unzersetzt flüchtige Körper eine möglichst durchgreifende Wirkung erzielen, so wird man das Chlor auf die Substanzen im Gaszustande wirken lassen, indem man es an die Oberfläche des in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben siedenden Körpers leitet.

Chlor in statu nascendi auf Verbindungen wirken zu lassen, ist schon lange im Gebrauch so giebt KOLBE<sup>3</sup> im Jahre 1843 an, dafs man das Thionylchlorid  $\text{CSCl}_2$  am vorteilhaftesten erhält, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Salzsäure in einem verschlossenen Gefäfsse längere Zeit unter Umschütteln stehen läfst, eine Methode, die übrigens heute niemand für die Darstellung dieses Körpers mehr anwenden wird.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> D, R. P. 24152. — <sup>2</sup> B. Par. 39. 636. — <sup>3</sup> Ann. 45. 44.

<sup>4</sup> Ann. 167. 195.



CLAUS<sup>1</sup> hat 10 g Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 90 %  $\text{MnO}_2$  enthaltend) und 40 ccm reine Salzsäure (sp. Gew. 1,2) in geschlossenen Röhren zehn Stunden auf 230° erhitzt und Dichlor- $\alpha$ -naphtochlorochinon  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$  erhalten.

Jetzt arbeitet man gewöhnlich so, daß man die zu chlorierende Substanz in Salzsäure löst oder aufschwemmt und Kaliumchlorat resp. Chlorkalk (siehe dort) zugiebt. HOFMANN<sup>2</sup> führte auf diese Art Phenol in Chloranil über. Er empfiehlt die Reaktion in Schalen vorzunehmen, weil die Heftigkeit der Einwirkung sich bis zu Explosionen steigern kann.

FISCHER verfuhr bei Chlorierung des Naphtalins folgendermaßen. Er mischte Naphtalin ähnlich wie DEPOUILLY<sup>3</sup> mit der für gewisse Grade der Chlorierung berechneten Menge Kaliumchlorat innig in einer Reibschale (Vorsicht!). Das Gemenge benetzte er mit so viel Wasser, daß sich kleine Kugeln daraus ballen ließen,<sup>4</sup> die er einzeln in konzentrierte Salzsäure brachte, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Wandte er das Andert-halbfache der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül nötigen Menge Kaliumchlorat an, so erhielt er hauptsächlich Naphtalintetrachlorid.

Wegen der geringen Löslichkeit des Chlors in Wasser, wird das Chlorwasser selten als Chlorierungsmittel verwendet. Vielleicht mit Unrecht. WITT<sup>5</sup> giebt an, daß es viel weniger energisch wirkt, als das gasförmige Element. KÖRNER vermochte z. B. Nitroanilin (1.4) mit gasförmigem Chlor nicht zu chlören wegen zu starker Verharzung. Dagegen erhielt jener ganz glatt und ohne Schmierbildung den zweifach gechlorten Körper, als er das Nitroanilin in einem großen Überschuss von Salzsäure löste, stark abkühlte und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzte, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch und einen citronengelben Niederschlag abschied.

<sup>1</sup> B. 19. 1142. — <sup>2</sup> Ann. 52. 58. — <sup>3</sup> B. Par. 1865. 4. 10.

<sup>4</sup> B. 11. 735. — <sup>5</sup> B. 8. 143.



Jede Erwärmung war vermieden worden, da diese auch hier zur Verharzung führt.

Während nach GAY LUSSAC<sup>1</sup> das Maximum der Absorption des Wassers für Chlor bei 8° liegt, wo es drei Volume desselben absorbiert, erhält man, wenn man bei 0° einen raschen Chlorstrom durch Wasser gehen läßt, Kristalle von der Formel  $\text{Cl} + 5 \text{H}_2\text{O}$ , die für Arbeiten bei niedriger Temperatur sehr geeignet sein werden.

Sie werden besonders in solchen Fällen verwendbar sein, wo es wünschenswert ist, daß während der Reaktion fortwährend ein Chlorüberschuß vorhanden ist.

Nach STENHOUSE und GROVES<sup>2</sup> läßt sich Tetrachlorbetorcinol  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$  nur unter dieser Bedingung erhalten. Sie leiteten einen Chlorstrom durch Wasser, dem der vierte Teil Eis zugesetzt war, lösten Betorcinol in kochendem Wasser und setzten die erkaltete Lösung zur Chlorhydratmischung, die im geringen Überschuß bleiben muß. Nach 12—20 Stunden hat sich farbloses Tetrachlorbetorcinol in kristallisiertem Zustande abgesetzt. Ähnlich verfuhr DITTE.<sup>3</sup>

Mit verdünntem Königswasser kann man wohl auch Chlor in organische Körper einführen, zugleich pflegt aber auch Stickstoff mit einzutreten, so daß Körper von sehr komplizierter Zusammensetzung entstehen.

Eine sehr verwendbare Methode, die in manchen Fällen die einzig zum Ziele führende ist, ist die Addition von Chlor oder Chlorwasserstoffsäure an ungesättigte Verbindungen. Zu dem Zweck löst man die ungesättigten Körper in Wasser, Eisessig, Äther etc. und giebt im gleichen Mittel gelöstes Chlor oder gelöste Chlorwasserstoffsäure zu.

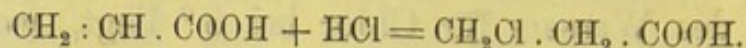
Die  $\beta$ -substituierten Säuren der aliphatischen Reihe, welche also das substituierende Chloratom nicht an demselben Kohlenstoffatom tragen, an welchem die Carboxylgruppe sich befindet, können z. B. nur durch Addition von Salzsäure an die entsprechende ungesättigte Säure

<sup>1</sup> WÜRTZ, *Dict. de chim.* 1. 858. — <sup>2</sup> *Ann.* 203. 291.

<sup>3</sup> *Cr.* 95. 1283.



erhalten werden. Man kommt zur  $\beta$ -Chlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  z. B. durch Vereinigung der Acrylsäure mit Salzsäure<sup>1</sup>



Durch Addition von Salzsäure liefern auch manche Terpene chlorhaltige Produkte; so theilte DEVILLE<sup>2</sup> bereits im Jahre 1843 mit, daß Terpen mit Salzsäure zur Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$  zusammentrete, und WALLACH<sup>3</sup> giebt neuerdings an, daß eine Lösung von Limonen in Eisessig momentan Chlorwasserstoffsäure (ebenso Brom- und Jodwasserstoffsäure) addiert und den Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2 \text{HCl}$  abscheidet.

Auch noch in andrer Weise dient die Salzsäure zur Gewinnung chlorhaltiger Körper.

Läßt man sie auf Alkohole wirken, so geht die Umsetzung so vor sich, daß ein gechlorter Kohlenwasserstoff und Wasser entstehen  $\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Nach GEUTHER<sup>4</sup> erhält man Chloräthyl am besten durch langsames Erhitzen im Wasserbade von Alkohol, in welchen vorher salzsaures Gas<sup>5</sup> geleitet worden war, Waschen des Gases durch viel, etwa 20<sup>o</sup> warmes Wasser und Trocknen desselben durch Chlorcalcium. Die meiste Ausbeute giebt ein mit 2 Theilen Wasser verdünnter und mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigter gewöhnlicher Alkohol.

<sup>1</sup> LINNEMANN, *Ann.* 163. 96. — <sup>2</sup> *Ann.* 71. 348.

<sup>3</sup> *Ann.* 239. 9. — <sup>4</sup> *Z. Ch.* 1871. 147.

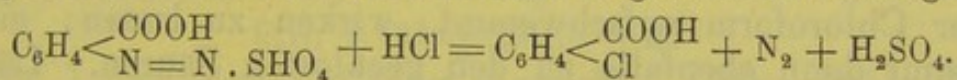
<sup>5</sup> Salzsaures Gas entwickelt man entweder so, daß man nach HOFMANN (*B.* 1. 272) einen Kolben bis zu einem Drittel seines Volumens mit roher Salzsäure füllt und dann durch einen Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,848 zufließen läßt. Die sehr regelmäßige Salzsäureentwicklung hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das specifische Gewicht 1,566 erreicht hat, sie enthält dann nur 0,32% Salzsäure. Oder man bringt, was aber weniger zu empfehlen ist, in einen KIPPSchen Apparat grobe Salmiakstücke und konzentrierte Schwefelsäure. — Nach BILTZ (*Zeitschr. f. physik. Chem.* 2. 965) soll man alle derartigen Gasentwickelungen im KIPPSchen Apparate ausführen, indem er unter Darlegung der Gründe nachweist, daß alle andern bisher für den Zweck vorgeschlagenen Apparate diesem bei weitem nachstehen.



Auch in andern Körperklassen können auf diese Art Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden; so liefert Glycolsäure Monochloressigsäure, und WERIGO und MELIKOFF<sup>1</sup> erhielten, als sie Glycerinsäure  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$  längere Zeit mit einem großen Überschuss bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschlussrohr erhitzen, eine Chlormilchsäure und Bichlorpropionsäure.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, dass die Haloidsäuren auf die schwefelsauren Diazoverbindungen so einwirken, dass halogenisierte Körper erhalten werden.

Die Umsetzung der schwefelsauren Diazobenzoësäure z. B., die man leicht aus der salpetersauren gewinnt, indem man dieselbe, wie alle diese Verbindungen, in möglichst wenig kalter verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile englische Schwefelsäure und Wasser) löst und die Lösung dann, aufeinanderfolgend mit starkem Alkohol und Äther versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden wird, setzt sich nach folgender Gleichung um



Auf 1 Teil Diazosäure verwendet man, wie GRIESS<sup>2</sup> angiebt, 3—5 Teile Haloidsäure. Nach beendigter Reaktion, die sich durch Kochen vollzieht, erhält man einen weissen Kristallbrei von sofort nahezu ganz reiner Chlor-, Brom- oder Fluorbenzoësäure.

Nach WALLACH und KÖLLIKER<sup>3</sup> ist, wenn man 10 Teile reines salzsaures Amidoazobenzol mit 100 Teilen Salzsäure (1,12 spec. Gewicht) am aufsteigenden Kühler kocht, nach wenigen Stunden alles Amidoazobenzol zerlegt. Leitet man jetzt einen Dampfstrom durch das Reaktionsprodukt, so geht mit diesem etwas Trichlorhydrochinon über. Ausbeute sehr gering.

Nach LOSANITSCH<sup>4</sup> kann man die Amidogruppe der aromatischen Amine durch Halogene ersetzen, unter Umgehung der Diazotirung, indem man ein Gemisch von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf sie wirken lässt.

<sup>1</sup> B. 12. 178. — <sup>2</sup> B. 18. 960. — <sup>3</sup> B. 17. 396. — <sup>4</sup> B. 18. 39.



Die Methode scheint nach den mitgeteilten Resultaten nicht sehr empfehlenswert.

Man kann auch von bromierten und jodierten Körpern zu gechlorten in der Art kommen, daß man sie in Lösung mit Chlorsilber längere Zeit unter häufigem Schütteln behandelt. Unter Bildung von Brom- resp. Jodsilber tritt dann Chlor an die Stelle dieser Halogene.

Auch gasförmiges Chlor vermag natürlich die andern Halogene auszutreiben; so gelangte WEITZ<sup>1</sup> zum Tetrachlorthiophen, indem er durch Dibromthiophen bis zur vollständigen Austreibung des Broms einen starken Chlorstrom leitete, wobei mit Eiswasser gekühlt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde längere Zeit mit alkoholischem Kali gekocht, um Additionsprodukte zu zerstören. Schließlich kam er durch fraktionierte Destillation zum reinen  $C_4Cl_4S$ .

Statt auf freie Säuren ist es manchmal bequemer, das gasförmige Chlor auf deren Silbersalze, die man in Äther<sup>2</sup> oder Chloroform aufschwemmt, wirken zu lassen; man kommt dann ebenfalls zu den gechlorten Säuren. Läßt man es mit den trockenen Salzen in Reaktion treten, so entstehen, wie vorausszusehen, kompliziertere Produkte; so liefert nach KRUTWIG<sup>3</sup> Silberacetat hierbei Chloracetylchlorid.

Sollte man in die Lage kommen, Chlor in berechneter Menge im Einschufsrohr entwickeln zu wollen,<sup>4</sup> so verfährt man nach BEILSTEIN so. Man gießt in die Röhre etwa 25 cm rauchende Salzsäure, über welche man einen Bausch aus Glaswolle bringt, dann bringt man die zu chlorierende Substanz und zuletzt die berechnete Menge von Kaliumbichromat hinein. Nach dem Zuschmelzen erhitzt man alsdann das Rohr behufs Chlorentwicklung.

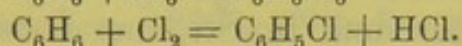
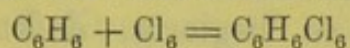
Während Chlor auf die gesättigten Körper der aliphatischen Reihe nur substituierend wirken kann und leicht in diesem Sinne reagiert, verläuft seine Einwirkung wegen

<sup>1</sup> B. 17. 795. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 140. 111. — <sup>3</sup> B. 15. 1340.

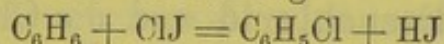
<sup>4</sup> Ann. 179. 287.



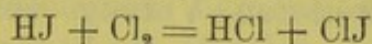
der doppelten Bindung in den aromatischen Körpern auf diese mehr im Sinne einer Addition, und so erhält man beim Einleiten von Chlor in Benzol hauptsächlich Benzolhexachlorid. Man erkennt das schon äußerlich daran, daß keine Salzsäure entweicht, deren Auftreten doch mit jeder Chlorsubstitution verbunden sein muß:



MÜLLER<sup>1</sup> fand nun, als er jodierte Verbindungen der aromatischen Reihe herstellen wollte und diese zu dem Zweck mit Chlorjod behandelte, daß zwar sehr heftige Einwirkung statthatte, aber nur gechlorte Produkte entstanden. Dies veranlaßte ihn, das Mittel auch beim Benzol zu versuchen, und wirklich die Zugabe von ein wenig Jod zu diesem veranlaßte nach dem Einleiten von Chlor eine regelmäßige Salzsäuregasentwicklung. Hervorgerufen wird die Wirkung durch das sich bildende Chlorjod, welches nach der Gleichung



unter Jodwasserstoffbildung einwirkt. Dieser geht aber mit dem vorhandenen Chlor nach der Gleichung



immer wieder in Chlorjod über.

Ein so ausgezeichnetes Mittel das Jod für Chlorübertragungen ist, so hat es doch den Nachteil, daß sich in seiner Gegenwart immer ein wenig jodierte Verbindungen bilden.

Schon früher hatte WÖHLER auf die chlorierende Eigenschaft des Antimonchlorids aufmerksam gemacht, und hatte HOFMANN<sup>2</sup> Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform im zerstreuten Tageslicht so erhalten, daß er dieses dem Chloroform zusetzte, und hierauf Chlor durchleitete. Für aromatische Verbindungen scheint es jener Zeit nicht verwendet worden zu sein.

Als sich dann bei Versuchen, Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukristallisieren, zeigte, daß es dieses in der Wärme unter Entwicklung von Strömen von Chlor-

<sup>1</sup> Z. Ch. 1862. 100. — <sup>2</sup> Ann. 115. 266.



wasserstoff zersetzte, vermutete LOTHAR MEYER<sup>1</sup> in ihm einen Ersatz für das Jod als **Chlorüberträger**. Versuche ARONHEIMS bestätigten dieses.

Nach ihm absorbierten 500 g Benzol, mit etwa 1 % ihres Gewichtes Molybdänpentachlorid versetzt, beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einen kräftigen Chlorstrom so begierig, daß lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemischt waren.

Auch Schwefelkohlenstoff<sup>2</sup> wird bei Gegenwart dieses Überträgers sehr stark von Chlor angegriffen.

Die schwierige Herstellung des Molybdänpentachlorids<sup>3</sup> legte es nahe nach Metallchloriden zu suchen, welche so wirksam wie  $\text{MoCl}_5$ , aber leicht zugänglich sind.

Die Untersuchungen PAGES<sup>4</sup> ergaben, daß abgesehen von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5$  noch  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TlCl}$  und  $\text{TlCl}_3$  als wirksame Chlorüberträger in Betracht kommen.

Namentlich **Eisenchlorid** und die Chloride des Thalliums sind empfehlenswert. Mit ihnen geht die Chlorierung sehr rasch und regelmäÙig vor sich. Chlorthallium bietet aber den weiteren Vorzug von dem Reaktionsprodukt sich leicht trennen zu lassen, während Eisenchlorid infolge von Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände liefert.

In 75 g Nitrobenzol, welches von Chlor allein nicht angegriffen wird, wurden 9,56 g wasserfreies Eisenchlorid eingetragen und bei 100° ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet; die erreichte Gewichtszunahme betrug 82,57 g, es hatte sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol gebildet; wurde bei noch höherer Temperatur Chlor eingeleitet, so ging es in Perchlorbenzol  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  über. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Im allgemeinen wird ein Zusatz von 2 % trockenem Eisenchlorid genügend sein.

<sup>1</sup> B. 8. 1400. — <sup>2</sup> B. 9. 1788. — <sup>3</sup> Ann. 169. 344.

<sup>4</sup> Ann. 225. 199.



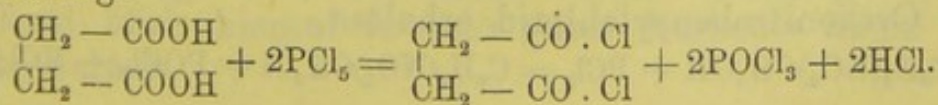
Statt der Chloride kann man auch die trockenen Metalle in Pulverform in die Flüssigkeiten eintragen, der Chlorstrom führt sie alsdann in die entsprechenden Metallchloride über.

Nach WILLGERODT<sup>1</sup> ist die Halogenübertragung der Elemente zum Teil eine Funktion ihrer Atomgewichte.

BEILSTEIN und KURBATOW<sup>2</sup> arbeiten mit Antimontrichlorid folgendermaßen: 200 g Nitrobenzol z. B. werden mit 40 g Sb Cl<sub>3</sub> erwärmt und durch das Gemisch ein rascher Chlorstrom geleitet. Sobald der Kolben nun 68 g an Gewicht zugenommen hat, wäscht man dessen Inhalt nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser. Bei der Destillation wird das von 230—245° Übergehende für sich aufgefangen und stark abgekühlt, worauf sich Metachlornitrobenzol in Kristallen abscheidet.

Folgendes Verfahren wird im großen<sup>3</sup> verwendet. Eine Mischung von 5 Tln. Phtalsäureanhydrid mit ca. 30 Tln. Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt. Unter fortwährendem Erhitzen leitet man durch die geschmolzene Masse 8 bis 12 Stunden einen Chlorstrom, wodurch beinahe das ganze Quantum des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in Tetrachlorphtalsäureanhydrid umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit Antimontrichlorid), welches für eine neue Operation verwendet wird. Nachdem die Antimonverbindungen übergegangen sind, destilliert bei weiterem Erhitzen das Anhydrid der entstandenen Tetrachlorphtalsäure.

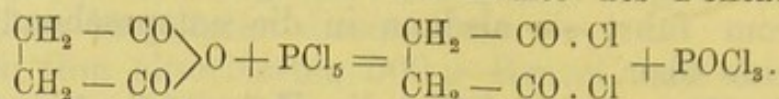
Das **Phosphorpentachlorid** ist ein allgemein für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor verwendbares Agens. Namentlich wird es zur Überführung der Säuren in Säurechloride gebraucht. Der Vorgang vollzieht sich z. B. bei der Bernsteinsäure nach folgender Gleichung:



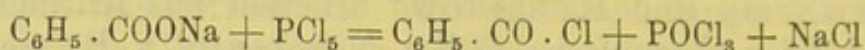
<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 143. 391. — <sup>2</sup> *Ann.* 182. 102. — <sup>3</sup> *D. R. P.* 32564.



Läßt man die Einwirkung auf Säureanhydride vor sich gehen, so braucht man nur die Hälfte des Pentachlorids



Statt der Säuren kann man auch deren Alkalisalze mit dem Chlorid behandeln



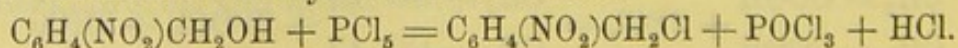
dies kann dann von Interesse sein, wenn die freie Säure schwer wasserfrei zu erhalten ist.

Das Verfahren ist in allen Fällen immer derart, daß man zur trocknen Säure allmählich das Phosphorpentachlorid zusetzt. Falls die Einwirkung sehr heftig, kühlt man, resp. kühlt man die Säure und das Chlorid schon bevor sie zur Einwirkung gelangen, möglichst stark ab. Als Apparate dienen Kolben oder Retorten, die mit Rückflußkühlern versehen sind.

Zur Mäßigung der Einwirkung übergießt man wohl auch das Phosphorpentachlorid mit etwa seinem fünffachen Gewicht Phosphoroxychlorid und chloriert mit diesem Gemische.

BAEYER<sup>1</sup> erwärmte dagegen 5 g Isatin mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 8—10 g trockenem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen. Nach Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung erstarrte das Ganze zu braunen Kristallen von Isatinchlorid  $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClNO}$ . Ausbeute 4 g anstatt 5,5 g.

GEIGY und KOENIGS<sup>2</sup> lösten Orthonitrobenzylalkohol, in ähnlicher Weise wie es bei der Darstellung der Chloride der Chinaalkaloide geschieht, in 10 Tln. trockenem Chloroforms, trugen dann allmählich unter Abkühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid ein und zersetzten das gebildete Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Wasser. Darauf wurde die Chloroformschicht abgehoben und nach dem Abdestillieren des Chloroforms das Orthonitrobenzylchlorid erhalten.



<sup>1</sup> B. 12. 456. — <sup>2</sup> B. 18. 2402.



Hat man Phosphorpentachlorid auf Säuren wirken lassen, so erhält man also ein Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid.

Sollte man einen Überschufs von Pentachlorid angewendet haben, so giebt man ein wenig Phosphor zu, hierdurch bildet sich aus diesem Phosphortrichlorid, das als eine bei  $74^{\circ}$  siedende Flüssigkeit nunmehr leicht abdestilliert werden kann.

Das Gemisch von Säurechlorid und Oxychlorid trennt man, wenn beide unzersetzt flüchtig, durch fraktionierte Destillation, die man, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausführt.

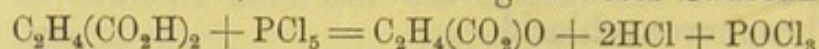
KRAFFT und BÜRGER<sup>1</sup> teilen mit, daß, wenn man gleiche Moleküle der höheren Homologen der Essigsäure in feingeriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt, die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur ca. 15 mm Druck bis gegen  $150^{\circ}$  erhitzt, das in der Retorte zurückbleibende Öl genau soviel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid  $C_nH_{2n-1}OCl$  sich bilden muß, wiegt. Sie stellten so Laurylchlorid  $C_{12}H_{23}OCl$ , Myristylchlorid  $C_{14}H_{27}OCl$  u. s. w. dar, und die Produkte erwiesen sich unmittelbar als rein.

GRÄBE und BUNGENER<sup>2</sup> erhielten bei der Darstellung des Chlorids der Phenylelessigsäure, welches sie durch Destillation reinigen wollten, nur 10 % Ausbeute. Da nun die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors den Eindruck einer glatten Reaktion machte, mischten sie gleiche Moleküle der Ausgangsmaterialien, worauf sofort die Reaktion unter Erwärmen eintrat. Das erhaltene Produkt wurde alsdann, um das Phosphoroxychlorid zu verjagen, auf  $110$ — $120^{\circ}$  erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nichts mehr überging. Das Chlorid blieb hierauf in sehr guter Ausbeute kaum gefärbt zurück.

<sup>1</sup> B. 17. 1378. — <sup>2</sup> B. 12. 1079.



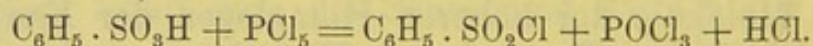
Derartigen Rückstand thut man gut mit absolutem Äther aufzunehmen, um etwa mitgebildetes Säureanhydrid



zu lösen.

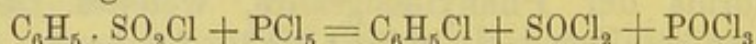
Eine ganz andere Art der Trennung ist folgende. Man versetzt das durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids erhaltene Reaktionsgemisch so lange mit trockenem Petroläther, als sich die Trübung noch vermehrt. Nach kräftigem Umschütteln, da Phosphoroxychlorid und Petroläther sich nur schwer mischen, setzt sich bei längerem Stehen dann das Säurechlorid ab.

Phosphorpentachlorid führt auch die Sulfosäuren in Chloride über, z. B.



Das Verfahren ist wie bei den Säuren mit Carboxylgruppen, nur finden sich manchmal Ausnahmen. So kann nach CLAUS und KNYRIM<sup>1</sup> das Chlorid der  $\alpha$ -Naphthol- $\beta$ -sulfonsäure nicht erhalten werden, sondern es bleibt, wenn man 1 Molekül des Natronsalzes der Säure mit 1 Molekül Pentachlorid zur Reaktion bringt, ein Teil des sulfosauren Salzes unverändert, während ein anderer Teil in Dichlornaphtol übergeführt wird. Ganz ähnlich verhält sich die  $\beta$ -Naphthol- $o$ -Sulfonsäure.<sup>2</sup>

BARBAGLIA und KEKULÉ<sup>3</sup> fanden, daß die Sulfochloride durch Phosphorpentachlorid bei 200° glatt nach der Gleichung



zerlegt werden. Von MICHAELIS<sup>4</sup> ist die Entstehung dieser Produkte in etwas anderer Weise gedeutet worden.

KÖNIGS und GEIGY<sup>5</sup> sind auf die Art zu bis dahin unbekannten gechlorten Produkten gekommen, indem sie z. B. das Barytsalz der Pyridindisulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzen. Die Reaktionsmasse wird in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destilliert. Aus

<sup>1</sup> B. 18. 2926. — <sup>2</sup> B. 18. 3157. — <sup>3</sup> B. 5. 876. — <sup>4</sup> B. 5. 929.

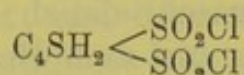
<sup>5</sup> B. 17. 1832.



dem Destillat konnten sie ein Di- und ein Trichlorpyridin isolieren.

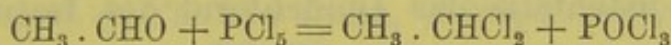
Ähnlich verfuhr ERDMANN<sup>1</sup> mit der Naphtylaminsulfosäure.

Bemerkt mag werden, daß es Sulfochloride giebt, die sich aus Äther gut umkrystallisieren lassen. JAEKEL<sup>2</sup> löste z. B. das Tiophendisulfochlorid

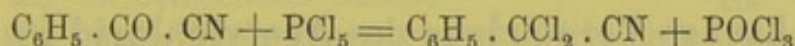


in diesem, aus dem es dann in Nadeln krystallisierte.

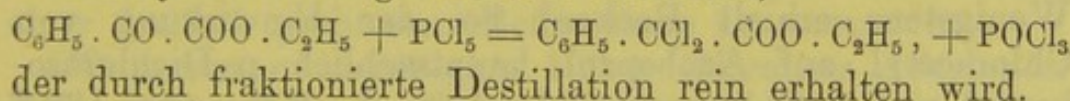
Phosphorpentachlorid ersetzt in Aldehyden und Ketonen den Sauerstoff durch  $\text{Cl}_2$ ; so liefert Aldehyd Äthyldenchlorid



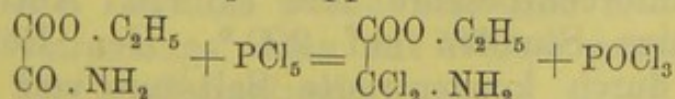
Es wirkt auch lebhaft auf Säurecyanide ein. Wird Benzoylcyanid mit ihm behandelt, so entsteht nach CLAISEN<sup>3</sup> ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt; wird dies auf Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Öl ab, welches vom noch beigemengtem Cyanid durch Waschen mit etwas Kalilauge befreit und durch Rectifizieren gereinigt wird. Es erweist sich als Phenyldichloracetonitril



Auf Phenylglyoxylsäureester wirkt es so, daß es ihn in Phenyldichloressigsäureester überführt,



Von WALLACH<sup>4</sup> rührt die Beobachtung her, daß das Pentachlorid, wenn in einem Säureamid mehrere CO-Gruppen vorhanden sind, zuerst dasjenige Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt, welches sich am gleichen Kohlenstoffatom mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe befindet



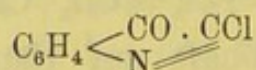
<sup>1</sup> B. 20. 3185. — <sup>2</sup> B. 19. 189. — <sup>3</sup> B. 12. 626.

<sup>4</sup> B. 8. 301.



Oxamethan dadurch in Bichloramidoessigsäureester übergeht. Aus 50 g Oxamethan wurden 50 g Chlorprodukt erhalten, die durch Petroläther abgeschieden wurden.

Von Wichtigkeit ist diese Reaktion zur Aufklärung der Indigsynthese geworden. Versucht man Isatin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\overset{\text{CO}\cdot\text{C}}{\text{N}}\text{---}$  zu reduzieren, so werden alle Reduktionsmittel sich ausschließlich auf die CO-Gruppen werfen, die unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden ist. Dagegen gelang es BAEYER<sup>1</sup> durch Behandeln des Isatins mit Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion auch die andere CO-Gruppe zu desoxydieren, die mit dem NH in Verbindung steht. Als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls das Imidchlorid des Isatins



Nach COLSON und GAUTIER<sup>2</sup> kann man mittelst des Pentachlorids bestimmte Mengen Chlor in Homologe des Benzols einführen, erst wenn der Wasserstoff der Seitenketten ersetzt ist, tritt Chlor in den Kern. Man erhitzt zu dem Zweck im Einschlussrohr gegen 200°. Sie erhielten auf diese Art z. B. Hexachlorxylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CCl}_3)_2$ .

Die häufige Verwendung des **Acetylchlorid** für Acetylierungszwecke läßt es nicht unangebracht erscheinen, darauf hinzuweisen, daß es auch chlorierend wirken kann. Wenigstens erhielt Becker<sup>3</sup> bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol hauptsächlich p-Dichlorazobenzol und p-Chloracetanilid, als er die Körper bei 160° im Einschlussrohr 4 Stunden aufeinander wirken ließ.

Des **Antimonpentachlorids** als Chlorüberträger ist bereits gedacht worden. Es kann aber auch selbst als chlorierendes Mittel dienen. So erhitzte BEILSTEIN<sup>4</sup> 1 Tl. p. Chlorbenzoesäure mit 7,5 Tln. Antimonpentachlorid einige Stunden auf 200°. Den Röhreninhalt befreite er durch konzentrierte Salzsäure vom Antimon,

<sup>1</sup> B. 11. 1296. — <sup>2</sup> Cr. 102. 690. — <sup>3</sup> B. 20. 2007.

<sup>4</sup> Ann. 179. 284.



löste die Säure in Ammoniak, verdunstete zur Trockne und kam so schliesslich durch erneuten Säurezusatz zur Dichlorbenzoësäure.

Von MERZ und WEITH<sup>1</sup> ist dies Pentachlorid zum Perchlorieren verwendet worden. Der zu untersuchende Körper wurde für gewöhnlich mit sehr viel überschüssiger Antimonverbindung versetzt und im Einschlussrohr, wenn nötig, bis 360° erhitzt und dies so lange fortgesetzt, bis gar keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr zu bemerken war. War die Einwirkung des Chlorids im Anfang zu heftig, so wurde der Körper zuerst mit gasförmigem Chlor behandelt. Vom Phenanthrenchinon kamen sie so zum Perchlordiphenyl  $C_{12}Cl_{10}$ ; Dibenzyl lieferte Perchlorbenzol + Perchloräthan,  $\beta$ -Naphtonitril Perchlorbenzol.

Nach HENRY<sup>2</sup> kann das Antimonpentachlorid zum Austausch von Brom gegen Chlor dienen. Erwärmt man nämlich gechlortes Äthylenbromid  $CH_2Br-CHClBr$  damit, so erhält man Monobromdichloräthan  $CH_2Br-CHCl_2$ , und ebenso geht Dibrommethan dadurch in Dichlormethan über.<sup>3</sup>

**Chlorkalk** dient für sich und bei Gegenwart von Säuren als chlorierendes Mittel.

Erhitzt man nach BEILSTEIN<sup>4</sup> Orthochlorbenzoësäure mit Chlorkalklösung zum gelinden Sieden, so bildet sich leicht Dichlorbenzoësäure, aber es ist schwer die Bildung einer dreifach gechlorten Benzoësäure zu vermeiden.

TSCHERNIAK<sup>5</sup> vermischte 100 g salzsaures Äthylamin  $NH_2.C_2H_5.HCl$  in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt war in einem größeren Kolben und destillierte, so lange Öltropfen übergingen. Diese wurden nochmals ebenso mit 250 g Chlorkalk behandelt. Das nun erhaltene Destillat wurde erst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert.

<sup>1</sup> B. 16. 2870. — <sup>2</sup> Cr. 97, 1491. — <sup>3</sup> Ann. Ch. Ph. 30. 271.

<sup>4</sup> Ann. 179. 286. — <sup>5</sup> B. 9. 146.



In befriedigender Ausbeute war Dichloräthylamin gebildet worden, welchem nach ihm die Konstitution  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NCl}_2$  (?) zukommt.

Nach CHANDELON<sup>1</sup> reagieren alkalische Hypochlorite auf Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit verdünnten Lösungen (3%iges Phenol) in berechneter Menge arbeitet bis zur Bildung von Trichlorphenol. Beim Neutralisieren der nach molekularen Verhältnissen vorgenommenen Mischung von Phenol und Natriumhypochlorit (aus Chlorkalk und Soda) durch Salzsäure scheidet sich beispielshalber ein gelbes Öl aus, das sich als o-Chlorphenol erweist. Ausbeute ziemlich erheblich.

Nach WITT kommt man folgender Art zu gechlorten Anilinderivaten. Man löst Acetanilid (5 Tle.) in Eisessig (10 Tle.) und Alkohol (10 Tle.) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (100 Tle.) und setzt zu der auf 50° erwärmten Lösung langsam unter Umschütteln nach und nach 100 Teile einer kalten, 10%  $\text{CaO}_2\text{Cl}_2$  enthaltenden Chlorkalklösung. Alsbald scheidet sich ein schneeweißer aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmer Essigsäure oder aus Alkohol sich als reines Monochloracetanilid erweist (siehe auch BENDER *B.* 19. 2272).

Löst man aber Acetanilid (5 Tle.) in Eisessig (20 Tle.) verdünnt mit Wasser (100 Tle.), erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der vom Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten Konzentration (400 Tle.) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 100 Tle. ebenfalls eine Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Tle. in die viel kompakteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter 60—70° gesunken sein sollte, auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendeter Operation hat man am Boden ein schweres Öl, welches ein Additionsprodukt Unterchlorig-

<sup>1</sup> *B.* 16. 1749.

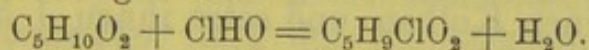


säuredichloracetanilid ist. Löst man dies in trockenem Äther und entwässert die Lösung durch 2—3stündiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von schönen Kristallen des in Äther schwerlöslichen Dichloracetanilids zersetzt. Will man die letztere Operation vermeiden, so unterbricht man den Chlorkalkzusatz schon, wenn die Masse eine breiige Konsistenz angenommen hat und gelb geworden ist.

Man kann auch sonst mit Chlorkalk in statu nascendi chlorieren, doch ist die Anwendung von Kaliumchlorat im allgemeinen vorzuziehen.

Im Anschluß an den Chlorkalk soll die Einwirkung der **unterchlorigen Säure** auf organische Körper besprochen werden. SCHÜTZENBERGER<sup>1</sup> hat bei sehr niedriger Temperatur wasserfreie unterchlorige Säure auf Essigsäureanhydrid wirken lassen. Die erhaltene Flüssigkeit hat dieselbe Summenformel wie die Monochloressigsäure, ist aber in ihren Eigenschaften durchaus von ihr verschieden und wird als essigsäures Chlor bezeichnet.

SCHLEBUSCH<sup>2</sup> brachte äquivalente Mengen von valeriansaurem Natrium und unterchloriger Säure in wässriger Lösung zusammen. Die unterchlorige Säure war aus Quecksilberoxyd und Chlor bereitet. Er erhielt nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln Monochlorvaleriansäure, nebst unverändert gebliebener Valeriansäure.



Die Addition von Unterchlorigsäurehydrat findet nach CARIUS<sup>3</sup> im allgemeinen an alle organischen Körper statt, welche ihre Elemente noch nicht im Zustande völliger Sättigung enthalten, und zwar kann ein solcher Körper für jede  $\text{H}_2$ , um welche er sich von der Grenzformel entfernt, 1 Mol.  $\text{ClHO}$  aufnehmen; in ähnlicher Weise vermag sich auch chlorige Säure anzulagern.

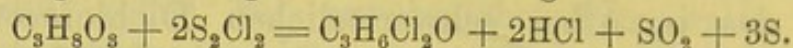
Der **Chlorschwefel**  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ist von CARIUS<sup>4</sup> für die Gewinnung von Dichlorhydrin aus Glycerin empfohlen

<sup>1</sup> Cr. 52. 135. — <sup>2</sup> Ann. 141. 323. — <sup>3</sup> Ann. 140. 317.

<sup>4</sup> Ann. 122. 73.



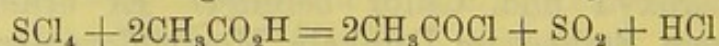
und bis heute beibehalten worden, sonst hat er bis in die neueste Zeit für chlorierende Zwecke kaum Verwendung gefunden. Nach CLAUS<sup>1</sup> vollzieht sich diese Umsetzung nach folgender Gleichung



In einen geräumigen, etwa 2 l haltenden Kolben, der mit einem Kühlrohr verbunden ist, bringt man 800 g Glycerin vom Kochpunkte 195° (?) — nach RÖSSING<sup>2</sup> soll man wasserfreies Glycerin vom Siedepunkte 176—177° nehmen — und trägt in dasselbe 2 kg Chlorschwefel ein, während unter fortwährendem starken Umschütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet, und nun entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde zur Verjagung der schwefligen Säure und der Salzsäure. Nach dem Erkalten setzt man der breiartig erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volumen Äther zu, filtriert und destilliert. Nach mehrfacher Rektifikation erhält man reines bei 179° siedendes Dichlorhydrin.

MORLEY<sup>3</sup> giebt an, daß die Ausbeute des Verfahrens etwas über 50 % beträgt.

Nach ANGER und BÉHAL<sup>4</sup> wirkt **Schwefeltetrachlorid** auf Eisessig nach der Gleichung



ein. Man bringt zur Ausführung dieser Reaktion 2 Mol. Eisessig in einen Kolben und setzt ihnen 1 Mol. Schwefel oder Chlorschwefel zu, worauf unter Abkühlung mit einer Kältemischung Chlor eingeleitet wird. Sobald Chlor unabsorbiert entweicht, destilliert man den Kolbeninhalt, dem Destillat entzieht man durch Schütteln mit Quecksilber oder feinverteiltem Kupfer einen schwefelhaltigen Körper, und nach nochmaliger Destillation erhält man reines Acetylchlorid.

Leitet man Chlor in eine siedende Mischung von Schwefel und Eisessig, so bildet sich hauptsächlich Mono-

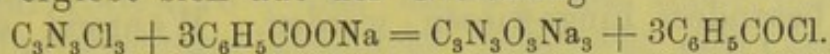
<sup>1</sup> *Ann.* 168. 43. — <sup>2</sup> *B.* 19 64. — <sup>3</sup> *B.* 13. 222.

<sup>4</sup> *B. Par.* 3. 2. 144.



chloressigsäure. Da von den Experimentatoren aus 800 g Eisessig nach diesem Verfahren in einem Tage 1 kg Monochloressigsäure gewonnen wurde, ist dies vielleicht die empfehlenswerteste Methode zu deren Darstellung.

**Cyanurchlorid** liefert, wenn es mit den Natriumsalzen von Säuren mehrere Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt wird, nach SENIER<sup>1</sup> Säurechloride. Ausbeute beim Natriumacetat nur 22 % der Theorie, beim Natriumbenzoat dagegen 88 %. Der Verlauf der Reaktion ergibt sich aus der Gleichung



Die Einführung des **Kupferchlorürs** zur Ersetzung der Amidogruppen aromatischer Verbindungen durch Chlor rührt von SANDMEYER<sup>2</sup> her. Als er Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid wirken ließ, fand er, daß sich Chlorbenzol gebildet hatte, eine Wirkung, die er nur dem unter diesen Bedingungen gebildeten Kupferchlorür zuschreiben konnte, und in der Hinsicht angestellte Versuche bestätigten seine Vermutung. Er löste 30 g Anilin in 67 g Salzsäure (spec. Gew. 1,17), die mit 200 ccm Wasser verdünnt war. Hierzu setzte er allmählich unter Kühlung 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 ccm Wasser, und ließ diese Mischung aus einem Scheidetrichter zu einer 10%igen Kupferchlorürlösung in Salzsäure zutropfen, die fast bis zum Kochen erhitzt war. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwicklung und Abgabe von Öl zersetzte. Nach dem Destillieren mit Wasserdampf erhielt er so 26 g Chlorbenzol.

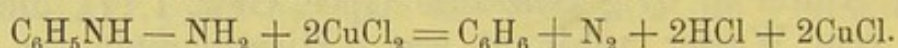
Die Kupferchlorürlösung für die „SANDMEYERSche Reaktion“ bereitet man nach FEITLER<sup>3</sup> am besten so. 250 Tle.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , 120 Tle.  $\text{NaCl}$  und 500 Tle.  $\text{H}_2\text{O}$  werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Tle. konzentrierte  $\text{HCl}$  und 130 Tle.  $\text{Cu}$  in Form von Spähnen oder kleinen Stücken zugesetzt und in einem Kolben

<sup>1</sup> B. 19. 310. — <sup>2</sup> B. 17. 1633. — <sup>3</sup> Z. P. 4. 68.

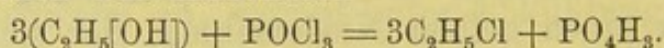


mit lose aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und Bodensatz in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte gewogene Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter HCl versetzt, bis alles zusammen 2036 Tle. ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10 % Kupferchlorür und ist in einer verschlossenen Flasche, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt war, sehr lange haltbar.

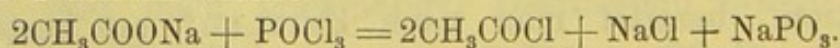
Auf die merkwürdige Wirkung von Kupfersalzen auf amidartige Verbindungen möge bei dieser Gelegenheit noch besonders hingewiesen werden. Während es mit den Oxydulsalzen gelingt, das am Kupfer sitzende Atom oder den Atomkomplex (wie Cyan) vermittelt der Diazoverbindungen an die Stelle der Amidogruppe zu bringen, ja es SANDMEYER<sup>1</sup> gelungen ist, vermittelt des Kupferoxyduls selbst Anilin in Nitrobenzol überzuführen, zeigt das Kupferchlorid besondere Eigenschaften gegenüber Körpern, die die Phenylhydrazingruppe<sup>2</sup> enthalten; indem es diese in stark saurer Lösung abspaltet, so geht Phenylhydrazin selbst dadurch in Benzol über



Das **Phosphoroxychlorid**, welches meist als Nebenprodukt bei der Säurechloriddarstellung mit  $\text{PCl}_5$  erhalten wird, kann auch nach ODLING<sup>3</sup> durch direkte Vereinigung von Sauerstoff und Phosphortrichlorid beim Siedepunkt des letzteren gewonnen werden. Es dient zur Gewinnung von Chloriden aus Alkoholen



Auf Säuren selbst wirkt es nicht, wohl aber auf deren Natriumsalze. Nach den Untersuchungen GEUTHERS<sup>4</sup> verläuft die Reaktion so, daß sich dabei metaphosphorsaures Natrium bildet.



Man verfährt so, daß man das Phosphoroxychlorid auf das in einem Kolben mit Rückflusskühler befindliche

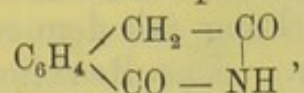
<sup>1</sup> B. 20. 1494. — <sup>2</sup> Gefl. Privatmitteil. d. H. Dr. ERDMANN.

<sup>3</sup> *A manual of chemistry* 1. 287. — <sup>4</sup> *Ann.* 123. 114.

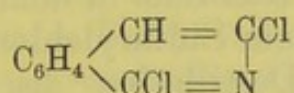


feingepulverte Natriumsalz fließen läßt und nach eingetretener Reaktion noch eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt.

In neuerer Zeit ist es auch von GABRIEL<sup>1</sup> benutzt worden, um aus dem Homo-o-phthalimid

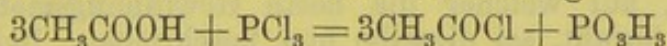


welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigentümlichen Anordnung enthält, den Sauerstoff zu entfernen. Durch dreistündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 150—170°, das mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt war, war das Imid in Dichlorisochinolin



übergegangen, welches sich, als der Rohrinhalt in das fünffache Volum Alkohol gegossen wurde, in Krystallen abschied.<sup>2</sup>

**Phosphortrichlorid** ist ebenfalls geeignet, Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen, also Alkohole in gechlorte Kohlenwasserstoffe überzuführen. Auch Säuren gehen durch dasselbe nach der Gleichung



in Säurechloride über. Es wirkt nicht so heftig wie das Pentachlorid, liefert aber an Stelle des flüchtigen Phosphoroxychlorids als Nebenprodukt die phosphorige Säure als nicht flüchtigen Rückstand, deren Trennung von schwer oder nichtflüchtigen Säurechloriden Schwierigkeiten bereiten wird.

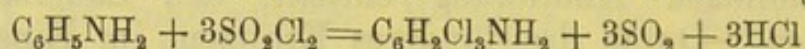
Nach Versuchen von SCHLAGDENHAUFFEN<sup>3</sup> wird Jodäthyl beim Erhitzen mit wässriger oder ätherischer Lösung von **Quecksilberchlorid** im Einschlußrohr bei 100° in Chloräthyl umgewandelt, und nach OPPENHEIM<sup>4</sup> scheint diese Einwirkung des Quecksilberchlorids auf die Jodverbindungen der Alkoholradikale allgemein stattzufinden.

<sup>1</sup> B. 19. 1655. — <sup>2</sup> B. 19. 2355. — <sup>3</sup> J. B. 1856. 576.

<sup>4</sup> Ann. 141. 207.



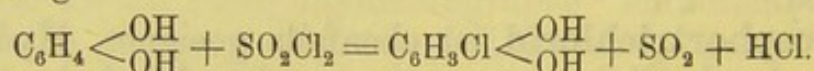
Die Verwendung von **Sulfurylchlorid**<sup>1</sup> hat verschiedentlich zu gechlorten Produkten geführt. So liefs WENGHÖFFER<sup>2</sup> zu einer abgewogenen Menge desselben das äquivalente Quantum Anilin zufließen, das zur Mäßigung der Einwirkung mit dem sechsfachen Gewichte Äthers verdünnt war. Das Reaktionsprodukt erstarrte, und ergab nach schwieriger Reinigung durch Umkrystallisieren, daß sich Trichloranilin nach der Gleichung



gebildet hatte.

Ausbeute nur 15 % der Theorie.

REINHOLD<sup>3</sup> löste Resorcin in dem dreifachen Gewicht Äther und liefs langsam Sulfurylchlorid zutropfen. Durch direkte fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches kam er zum Monochlorresorcin, in einer Menge, die etwa der des angewandten Resorcins gleich war, nach der Gleichung

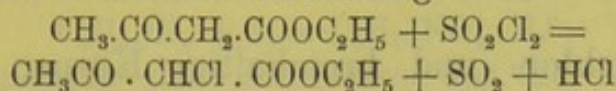


<sup>1</sup> Der merkwürdigen Kontaktwirkung eines organischen Körpers halber, auf welcher die beste Gewinnungsmethode dieser Verbindung beruht, sei dieselbe hier beschrieben. Behandelt man nämlich nach SCHULZE (*J. pr. Ch.* 132. 168) Kampher mit gasförmiger schwefliger Säure, so wird er anfangs oberflächlich feucht und zerfließt darauf zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die noch bedeutende Mengen des Gases aufnimmt und zwar bis 0,88 Teile vom Gewicht des Kamphers bei 725 mm Luftdruck. In diese Flüssigkeit, die durch schmelzendes Eis auf 0° gehalten wird, leitet man nunmehr trockenes Chlorgas, welches rasch absorbiert wird. Hat der Kampher durch abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen sein doppeltes Gewicht an Sulfurylchlorid sich zugesellt, dann vermag die Lösung beide Gase zu absorbieren, und die Aufnahme und chemische Vereinigung des Gemisches erfolgt leicht und auch bei raschem Strome vollständig, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule eine genügende und die verteilende Wirkung der Einleitungsrohre eine gute ist. Beim Abdestillieren erhält man ein Produkt, welches fast stets etwas Kampher enthält, doch gelingt es bei Einhaltung möglichst niedriger Temperatur bisweilen schon bei der ersten Rektifikation, es siedet bei 77°, reines Sulfurylchlorid zu erhalten. Ein Kamphergehalt verrät sich beim Durchschütteln mit Wasser leicht durch zurückbleibende weiße Flocken.

<sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 124. 449. — <sup>3</sup> *J. pr. Ch.* 125. 322.



ALLIHN<sup>1</sup> ließ Sulfurylchlorid zu Acetessigester fließen, die so erhaltene Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 193 und 195° über und erwies sich als Acetmonochlor-essigester, der nach der Gleichung



entstanden war.

Das Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_3\text{HCl}$  ist wenig für Gewinnung von einfachen Säurechloriden geeignet. Dagegen kann man nach HEUMANN und KOECHLIN<sup>2</sup> mit ihm die Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in Sulfochloride ganz gut bewerkstelligen. Sie mischten z. B. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Mol.) mit 58,25 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) und trugen das Gemisch in Wasser ein, worauf sich 36,5 g Toluolsulfochlorid abschieden.

Das Thionylchlorid  $\text{SOCl}_2$  ist von denselben Autoren<sup>3</sup> auf sein Verhalten zu einigen organischen Säuren geprüft worden. 10 g Buttersäure reagierten mit überschüssigem Thionylchlorid sofort und gaben 6 g Butyrylchlorid; 10 g Benzoësäure wurden damit am Rückflusskühler erhitzt und lieferten 10 g Benzoylchlorid. Ausbeute also sehr gut.

## Jodierung.

Jodierungen werden mit **Jod** in festem Zustande ausgeführt. Weit häufiger jedoch dient es dazu in gelöster Form und dann meist **bei Gegenwart von oxydierenden Mitteln oder von Phosphor**.

Als Lösungsmittel dienen Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Jodkaliumlösung, Jodwasserstoffsäure, Benzol und Toluol.

Außerdem kommt man zu jodierten Verbindungen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf manche

<sup>1</sup> B. 11. 569. — <sup>2</sup> B. 15. 1166. — <sup>3</sup> B. 16. 1627.



Körperklassen und durch Addition von Jod, Jodwasserstoffsäure, Chlorjod etc. an ungesättigte Verbindungen.

Seltener dienen zur Jodierung Chlorjod, noch seltener werden Jodphosphonium, Jodstickstoff und ähnliche gebraucht.

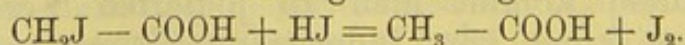
Manche chlor- und bromhaltige Körper lassen sich durch Jodnatrium (Jodkalium) oder Jodsilber in jodierte Verbindungen überführen.

FISCHER erwärmte Tolan,<sup>1</sup> welches in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung von Jod nicht angegriffen wird, mit trockenem Jod bis zum Schmelzpunkt des Jodes. Es findet lebhafte Wechselwirkung statt, und die Schmelze erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Aus ihr zieht kaltes Chloroform unverändertes Tolan und Jod aus, während der Rückstand sich nach dem Umkristallisieren als Tolanjodid  $C_{14}H_{10}J_2$  erweist.

BIRNBAUM und REINHERZ<sup>2</sup> ließen Jod auf trocknes benzoësaures und salicylsaures Silber wirken, erhielten dabei wohl Jodbenzoësäure und Dijodsalicylsäure, aber in ganz ungenügender Ausbeute. Schon früher hatte B.<sup>3</sup> beobachtet, daß aus trockenem Silberacetat auf diesem Wege überhaupt keine Jodessigsäure erhalten wird.

Obgleich das Jod in seinem Allgemeinverhalten dem Brom und Chlor so sehr ähnlich ist, erzeugt es aber bei seiner Einwirkung auf gelöste organische Substanzen niemals Substitutionsprodukte, worauf KEKULÉ zuerst<sup>4</sup> ausführlich hingewiesen hat.

Der Grund ist darin zu suchen, daß die bei der Substitution entstehende Jodwasserstoffsäure sofort wieder den Zerfall des Substitutionsprodukts bewirkt, bzw. dessen Entstehung überhaupt verhindert. KEKULÉ wies nach, daß Jodessigsäure, mit einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, bereits in der Kälte unter Jodausscheidung in Essigsäure übergeht

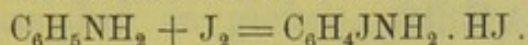


<sup>1</sup> *Ann.* 211. 233. — <sup>2</sup> *B.* 15. 457. — <sup>3</sup> *Ann.* 152. 116.

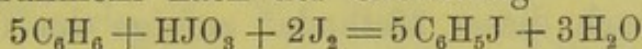
<sup>4</sup> *Ann.* 131. 122.



Daraus erklärt sich, daß basische Körper sich direkt jodieren lassen, weil sie die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort binden können, und so lieferte Anilin bei direkter Jodierung jodwasserstoffsaures Jodanilin



Zur Eliminierung des Einflusses der HJ in sonstigen Fällen gab er später<sup>1</sup> Jodsäure zu, die deren Wasserstoff sofort oxydierte. Als er 20 g Benzol, 15 g Jod und 10 g Jodsäure auf 200—240° im Einschlußrohr erhitzte, erhielt er nunmehr nach der Gleichung

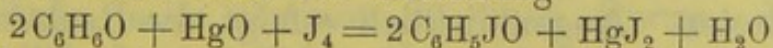


wie erwartet, Jodbenzol.

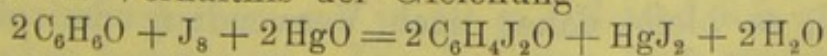
Man kann auch so verfahren, daß man Jod und Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge löst und den zu jodierenden sauren Körper z. B. Phenol zugiebt, worauf man unter stetigem Umrühren die nötige Menge Salzsäure zufügt. Durch Vermehrung der molekularen Menge von Jod und Jodsäure kann man auch zu höher jodierten Körpern gelangen.

HLASIWITZ und WESELSKY<sup>2</sup> empfehlen die Verwendung eines leicht reduzierbaren Metalloxyds, dessen Jodid unlöslich ist, als welches sich am besten auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd nach ihnen eignet.

Man trägt in eine in einem Kolben befindliche alkoholische Phenollösung z. B. Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein; vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, daß sich die braune Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaktion verläuft schnell und unter Erwärmen der Flüssigkeit, welches man durch Abkühlen mäßigt. Wenn man die Materialien auch nach der Gleichung



verwendet, bildet sich doch immer etwas Dijodphenol, welches man fast ausschließlich erhält, wenn man die Körper im Verhältnis der Gleichung



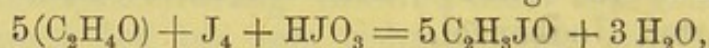
aufeinander wirken läßt.

<sup>1</sup> Ann. 137 162. — <sup>2</sup> C. 1870. 63.



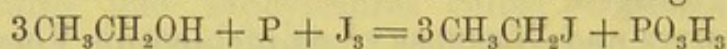
Löst man Orcin in Äther (6 Teile) und fügt Jod (2 Teile) hinzu, schüttelt, bis alles Jod gelöst ist, und trägt dann allmählich feingepulverte Bleiglätte ein, so erfolgt heftige Reaktion und man erhält nach STENHOUSE<sup>1</sup> Monojodorcin  $C_7H_7JO_2$ .

Bringt man nach CLERMONT und CHAUTARD<sup>2</sup> 200 g Aceton nebst 100 g Jod und 40 g Jodsäure in einen Kolben und erhitzt nach 8tägigem Stehen 2—3 Stunden am Rückflusskühler, so fällt auf Wasserzusatz Jodaceton  $C_3H_5JO$ , eine recht unbeständige Substanz, aus. Auch wollen sie nach dieser Methode<sup>3</sup> zufolge der Gleichung



nachdem das Gemisch 8 Tage bis zum Verschwinden des Jods gestanden hatte, Jodaldehyd erhalten haben.

Bei Gegenwart von Phosphor läßt man das Jod hauptsächlich auf Alkohole wirken, die dadurch in gejodete Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung



übergehen.

Das Verfahren rührt von SERULLAS her.<sup>4</sup>

Nach HOFMANN<sup>5</sup> verfährt man bei Anwendung gelben Phosphors folgendermaßen: Man übergießt den Phosphor in einer tubulierten Retorte mit etwa dem vierten Teil des anzuwendenden Alkohols, der Hals der Retorte mündet in einen guten Kühlapparat, während durch den Tubulus ein Scheidetrichter führt. Man erhitzt nunmehr die Retorte im Wasserbade und läßt, sobald der Phosphor geschmolzen ist, eine Lösung von Jod in den übrigen drei Vierteln des Alkohols langsam aus dem Trichter in die Retorte treten. Augenblicklich erfolgt die Reaktion, und eine Lösung von Jodäthyl in Alkohol destilliert fast ebenso schnell über, als die Lösung von Jod in Alkohol einströmt. Das Jod ist verhältnismäßig wenig löslich in Alkohol, es bleibt daher nach Verwendung der ganzen

<sup>1</sup> *Ann.* 171. 310. — <sup>2</sup> *Cr.* 100. 745. — <sup>3</sup> *Cr.* 102. 119.

<sup>4</sup> *Ann. Ch. Ph.* 25. 223. — <sup>5</sup> *Ann.* 115. 273.



disponiblen Alkoholmenge stets eine sehr beträchtliche Quantität ungelöst. Das Jod löst sich dagegen mit außerordentlicher Leichtigkeit in Jodäthyl, und man braucht daher nur das erste Destillationsprodukt auf das zurückgebliebene Jod zu gießen, welches alsbald gelöst und, durch den Trichter fließend, augenblicklich in Jodäthyl verwandelt wird. Das Destillat wird schließlic mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Geeignete Verhältnisse für Jodmethyl sind 1000 g Jod, 500 g Methylalkohol und 60 g Phosphor. Ausbeute 94 bis 95% der Theorie.

Für Jodäthyl 1000 g Jod, 700 g Alkohol von 83% und 50 g Phosphor, Ausbeute 96—98% der Theorie wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jodäthyls.

Nach BEILSTEIN<sup>1</sup> verfährt man unter Verwendung roten Phosphors in der Art, daß man in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Teile roten Phosphor mit 50 Teilen Alkohol von 0,83 specifischem Gewicht übergießt und in Portionen 100 Teile trocknes Jod einträgt. Man überläßt das Ganze 24 Stunden der Ruhe und destilliert dann das Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit ganz wenig Natronlauge versetzt, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fällen und es zugleich zu entfärben. Durch erneute Destillation wird es ganz rein erhalten. Ausbeute ebenfalls fast theoretisch. Alles Jodäthyl färbt sich beim Stehen allmählich rötlich, was aber nicht eintritt, wenn man in dasselbe einen blanken Kupferdraht legt.

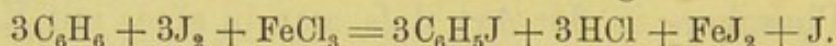
Nach V. MEYER<sup>2</sup> kommt man folgender Art zur  $\beta$ -Jodpropionsäure. Man oxydiert Glycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure (siehe dort), dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade und gewinnt so einen Syrup, den man wieder auf ein specifisches Gewicht von genau 1,26 verdünnt. Die erhaltene Lösung gießt man in Mengen von 30 ccm auf eine Portion von Jodphosphor, die jeweilen im Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Die Reaktion tritt entweder von

<sup>1</sup> Ann. 126. 250. — <sup>2</sup> B. 19. 3295.



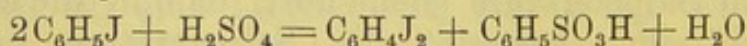
selbst ein, oder wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische Verlauf derselben vorüber ist, läßt man erkalten und findet dann nach einiger Zeit den Inhalt des Reaktionsgefäßes durch Ausscheidung großer fast farbloser Blätter von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem Kristallisieren aus Wasser rein sind, für die meisten Zwecke aber nach dem Abpressen und Trocknen verwendet werden können.

Außer dem Phosphor hat man für das Jod keine recht brauchbaren Überträger, wie sie für Chlor und Brom zahlreich bekannt sind. Das dort bereits erwähnte Eisenchlorid erweist sich zwar auch hier als wirksam. Wie **LOTHAR MEYERS**<sup>1</sup> Versuch zeigt, erfolgt die Einwirkung von Jod auf Benzol in seiner Gegenwart im Einschlußrohr wahrscheinlich nach der Gleichung



Die Einwirkung ist also kompliziert und scheint auch wenig sicher.

Nach **NEUMANN**<sup>2</sup> ist Schwefelsäure insofern ein Jodüberträger, als es mit ihrer Hilfe gelingt, von manchen monosubstituierten zu disubstituierten Jodderivaten zu kommen. Er erwärmte 50 g konzentrierte Schwefelsäure in einem Kölbchen auf 170°, fügte dann 50 g Jodbenzol zu und erhielt das Gemenge unter öfterem Schütteln 2 Stunden bei dieser Temperatur. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsgemisch, das mit Wasser gewaschen wurde. Nach der nötigen Reinigung ergab der Rückstand 20 g reines Paradijodbenzol, dessen Entstehung die Gleichung



ausdrücken soll. Auch vom Jodtoluol und Jodphenol kam er zu Disubstitutionsprodukten.

Die Wirkung des Aluminiumjodids als Jodüberträger ist nach **GUSTAVSON**<sup>3</sup> Versuchen eine außerordentlich geringe.

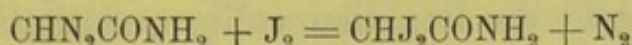
Über Verwendung **des Jods in Lösungsmitteln** wäre noch zu bemerken, daß manche Flüssigkeit selbst Jod

<sup>1</sup> *Ann.* 231. 195. — <sup>2</sup> *Ann.* 241. 37. — <sup>3</sup> *B.* 9. 1607.



löst, man in solchen Fällen also ein besonderes Lösungsmittel vermeiden kann; die Verwendung des Jodäthyls in diesem Sinne ist ja bereits erwähnt.

CURTIUS<sup>1</sup> behandelte die alkoholische Lösung des Diazoacetamids mit Jod und bekam nach der Gleichung

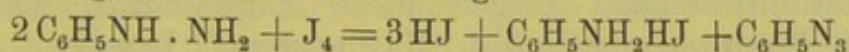


Dijodacetamid.

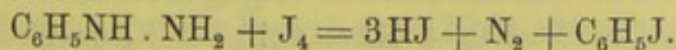
SCHALL<sup>2</sup> suspendierte 20 g völlig trocknes Phenolnatrium in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 45 g trocknes Jod zu. Es hatte sich reichlich Jodphenol gebildet, dessen Trennung aber von den zugleich entstandenen Verbindungen recht umständlich ist.

BAEYER<sup>3</sup> fügte zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureäthers eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzu, so lange die Farbe des Jods schnell verschwand. Der entstandene Niederschlag wurde durch Abpressen von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol zwanzigmal mit Äther ausgezogen. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten den Jodpropargylsäureester  $\text{J} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Nach FISCHER<sup>4</sup> vollzieht sich die Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Jod vorwiegend derart, daß außer Jodwasserstoff Diazobenzolimid und Anilin entstehen gemäß der Gleichung



Diese Reaktion scheint nach MEYER<sup>5</sup> nur einzutreten, wenn ein Überschufs von Phenylhydrazin vorhanden ist. Läßt man umgekehrt auf eine mindestens 2 Mol. Jod enthaltende Lösung 1 Mol. Phenylhydrazin einwirken, so scheidet sich dagegen unter Stickstoffentwicklung Jodbenzol aus



Als MEYER 18,5 g Jod mittelst Jodkalium in Lösung brachte, dazu 4 g Phenylhydrazin in viel Wasser gelöst

<sup>1</sup> B. 18. 1285. — <sup>2</sup> B. 16. 1897. — <sup>3</sup> B. 18. 2274.

<sup>4</sup> B. 10. 1335. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 144. 115.



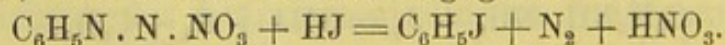
allmählich zufügte und zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt hatte, ging das abgeschiedene dunkel gefärbte Öl nach dem Trocknen größtentheils konstant über und erwies sich als Jodbenzol. Ausbeute 6,5 g statt 7,4. Bei sehr starker Verdünnung ( $1/10$  Normal-Jodlösung) geht die Reaktion völlig quantitativ vor sich.

Vorzügliche Ausbeuten an jodierten Phenolen erhält man jedenfalls nach dem Verfahren von MESSINGER und VORTMANN.<sup>1</sup> Erwärmt man nach ihnen eine alkalische Phenollösung auf 50—60° und fügt einen gehörigen Überschuss von Jod hinzu (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumhydroxyd gelöst), so fällt ein dunkelroter Niederschlag, der sich größtenteils in Kalilauge löst, worauf durch Fällung mit Säuren Trijodphenol gewonnen wird  $C_6H_3J_3O$ . Thymol geht hierbei in die Dijodverbindung über  $C_{10}H_{12}J_2O$ .

Jodkaliumlösung kann auch dazu dienen, einen eventuellen Überschuss von zugesetztem Jod zu entfernen, den man auch mit einem Wasserdampfstrom oder mit Quecksilber u. s. w. fortnehmen kann, wenn die Anwendung von Alkalien nicht angebracht ist.

Alle Alkaloide addieren direkt Jod, wenn man Lösungen der Salze der Alkaloide mit der entsprechenden Menge Jodes in Jodkalium gelöst versetzt; JÖRGENSEN<sup>2</sup> erhielt sogar Tarkoninheptajodid  $C_{12}H_{12}NO_3J_7$ . Auch Tetrammoniumbasen zeigen diese Eigenschaft, wie das Teträthylammoniumtrijodid MARQUARTS<sup>3</sup> beweist. EINHORN<sup>4</sup> fällte das von ihm in Lösung erhaltene Anhydroecgonin mit in Jodwasserstoff gelöstem Jod gradezu quantitativ als Perjodid.

Vermittelst der Einwirkung der **Jodwasserstoffsäure** auf Diazokörper kommt man allgemein zu jodsubstituierten Produkten, wie schon GRIESS angegeben hat.



GABRIEL und HERZBERG<sup>5</sup> z. B. erwärmten das Nitrat der o-Diazozimmtsäure mit der vierfachen Menge

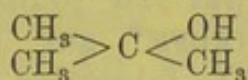
<sup>1</sup> B. 22. 2312. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 109. 433. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 110. 433

<sup>4</sup> B. 20. 1221. — <sup>5</sup> B. 16. 2037.



Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, vorsichtig und filtrierten nach erneutem Wasserzusatz nach Beendigung der Stickstoffentwicklung. Die vom ausgeschiedenen Jod herrührende Färbung nahmen sie durch etwas Natriumhyposulfit fort. Durch Umkristallisieren erhielten sie die Jodzimmtsäure  $\text{JC}_6\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{COOH}$  rein.

Höhere, sowie sekundäre und tertiäre Alkohole geben beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure direkt jodierte Produkte. So bildet sich aus tertiärem Butylalkohol



wenn man ihn mit Jodwasserstoffgas sättigt oder mit stärkster konzentrierter rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt, nach BUTLEROW<sup>1</sup> tertiäres Butyljodid, welches mit Ätzkali oder zweifach-schwefligsaurem Kalium bis zur Entfärbung geschüttelt und durch Destillation gereinigt wird. Auch Glycerin wird nach ERLLENMEYER<sup>2</sup> durch Kochen mit Jodwasserstoff im Überschuss in Isopropyljodid übergeführt. LESER<sup>3</sup> verfuhr zur Darstellung des Orthoxylilendijodids  $\text{C}_8\text{H}_8\text{J}_2$  so, daß er Phtalalkohol mit rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor kochte. Der verdünnten Lösung entzieht Äther alsdann das Jodid.

FRIEDLÄNDER und WEINBERG<sup>4</sup> bedienten sich der Jodwasserstoffsäure zum Ersatz des Chlors durch Jod. Während nämlich Py-1-Chlorchinolin durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° durch Reduktion direkt in Chinolin übergeführt wird, gelang es ihnen, durch Mälsigen der Reaktion das intermediär sich bildende Jodchinolin zu isolieren. Sie erhitzen zu dem Zweck Chlorchinolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und etwas amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten schieden sich aus dem Rohrinhalt Kristalle von jodwasserstoffsäurem Jodchinolin aus.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß, wenn

<sup>1</sup> Ann. 144. 5. — <sup>2</sup> Ann. 126. 305. — <sup>3</sup> B. 17. 1826.

<sup>4</sup> B. 18. 1531.



man von halogenhaltigen Diazokörpern ausgeht, die Jodwasserstoffsäure zu gemischt halogenisierten Körpern führen kann, wie es in den entsprechenden Fällen die Chlor- und Bromwasserstoffsäure ebenfalls zu bewirken im stande sind. Als SILBERSTEIN<sup>1</sup> z. B. eine wässrige Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzte, schied sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung Tribromjodbenzol  $C_6H_2Br_3J$  aus.

Die Jodwasserstoffsäure führt auch **durch Anlagerung an ungesättigte Körper** zu jodhaltigen Verbindungen, so verfuhr MARKOWNIKOFF<sup>2</sup> zur Darstellung des Jodpropylalkohols  $C_3H_7JO$  folgender Art. Propylenoxyd

$O < \begin{array}{c} CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{array}$  wurde mit etwas mehr als dem gleichen

Volumen Wasser verdünnt, Jodwasserstoff nur an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet und letztere, sobald sie eine stark saure Reaktion angenommen hatte, mit noch mehr Wasser verdünnt, wodurch sich der Jodpropylalkohol abschied, der durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde. Wenn möglich wird man den betreffenden Körper in Eisessig lösen, die Jodwasserstoffsäure im selben Lösungsmittel gelöst zugeben, worauf dann durch Eingießen in Wasser meist das Additionsprodukt sich sofort abscheiden wird.

LIPPMANN<sup>3</sup> kam direkt von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu den jodierten Alkoholen (Jodhydrinen) durch Anlagerung von unterjodiger Säure im Entstehungsmomente. Löst man z. B. Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so kann man aus dem Chloroform ein schweres Öl erhalten, welches aber ein Gemisch verschiedener Jodhydrine ist.

MELIKOFF erhielt durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das trockne Kaliumsalz der Glycidsäure (Oxyakrylsäure) jodmilchsaures Kalium.

Durch Addition von **Chlorjod** oder Bromjod kommt man zu gemischt halogenisierten jodhaltigen Körpern.

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 135. 119. — <sup>2</sup> *Z. Ch.* 1870. 423. — <sup>3</sup> *Cr.* 53. 968.



DITTMAR<sup>1</sup> rühmt speciell die Anlagerungsfähigkeit des Chlorjods an Alkaloïde, und soll die Zahl der angelagerten Halogengruppen im allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden Pflanzenbase anzunehmen hat, entsprechen. Seine Chlorjodlösung stellt er sich aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod her.

Das Chlorjod als Jodierungsmittel durch Substitution hat zuerst BROWNE<sup>2</sup> versucht, ausführlicher damit gearbeitet hat dann STENHOUSE,<sup>3</sup> der aber fand, daß das Chlor manchmal in der Art wirkt, daß es Jod in die Verbindung einführt; in anderen Fällen wieder wirkt das Chlor, wie wenn es nicht in Verbindung wäre, und das Jod scheidet sich ab ohne an der Einwirkung teilzunehmen.

MICHAEL und NORTON<sup>4</sup> erklärten es in neuerer Zeit wieder als ein für die Darstellung der Jodverbindungen sehr gut geeignetes Reagens. Sie stellten es durch Überleiten eines trocknen Chlorstroms über Jod dar, bis das Gewicht des letzteren um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hatte.

Löst man Acetanilid<sup>5</sup> in viel Eisessig und giebt Chlorjod zu, so setzt sich viel Jodacetanilid ab, und der Rest fällt auf Wasserzusatz. Ausbeute 80—90% an Parajodacetanilid.

Sie lösten auch Anilin im mehrfachen Volumen Eisessig und leiteten 2 Mol. Chlorjod dampfförmig ein und kamen zum Dijodanilin. Auf eine Lösung von Anilin in verdünnter Salzsäure ließen sie alsdann 3 Mol. Chlorjod wirken. Ausbeute 15% der theoretischen an Trijodanilin.

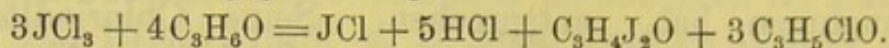
VÖLKER<sup>6</sup> löste 96 g festes Dreifachchlorjod in einem Liter Wasser und gab 48 g Aceton zu, erwärmte bis 66°, worauf starke Trübung eintrat und sofort wieder gekühlt wurde. Das abgeschiedene Öl enthielt Dijod-

<sup>1</sup> B. 18. 1612. — <sup>2</sup> Journ. chem. soc. 2. 2. 327. — <sup>3</sup> Ann. 134. 219.

<sup>4</sup> B. 9. 1752. — <sup>5</sup> B. 11. 108. — <sup>6</sup> Ann. 192. 90.



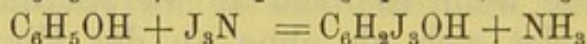
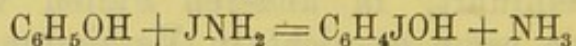
aceton. Aus 5225 g  $\text{JCl}_3$  und 2600 g Aceton erhielt er 1020 g davon als Rohprodukt nach umständlicher Reinigung. Aus den Nebenprodukten schloß er auf folgende Umsetzungsgleichung



GREEN<sup>1</sup> ließ Chlorjod auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol wirken und erhielt Jodbenzol nebst höher jodierten Produkten.

**Jodphosphonium** und Äthylenoxyd geben nach GIRARD<sup>2</sup> Äthylenjodid und Phosphorwasserstoff.

WILLGERODT hat im **Jodstickstoff** einen die Phenole leicht nach den Gleichungen



jodierenden Körper gefunden und bei der Ausarbeitung des Verfahrens die Darstellung des freien Jodstickstoffs umgangen.<sup>3</sup>

Zur Darstellung von Monojodthymol wurden 5 g Thymol in 6 ccm Ammoniak + 2 ccm Alkohol gelöst, darauf 8,5 g Jodpulver allmählich zugesetzt. Durch Wasserzusatz fällt alles entstandene Jodthymol aus, dessen Ausbeute etwa 45% der Theorie beträgt. Disubstituiertes Produkt kann nach dem Verfahren nicht erhalten werden. Jodiert man dagegen Orthokresol, so wird vorzüglich Dijodkresol gebildet. Versuche mit mehratomigen Phenolen sind fehlgeschlagen. Wärme ist bei der Reaktion zu vermeiden, weil sonst Verharzung eintritt.

Der Ersatz von Chlor durch Jod kann auch durch Einwirkung von **Jodnatrium** (Jodkalium), Jodsilber bewirkt werden.

Das Jodnatrium ist deshalb dem Kaliumsalz vorzuziehen, weil es selbst in starkem Alkohol leicht löslich ist.

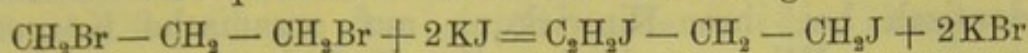
Nach PERKIN<sup>4</sup> wird Trimethylenbromid in Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von Jodkalium (Jod-

<sup>1</sup> Cr. 90. 40. — <sup>2</sup> Cr. 101. 478. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 147. 290.

<sup>4</sup> B. 18. 221.



natrium würde jedenfalls die Reaktion erleichtern) behandelt fast quantitativ nach der Gleichung



in das Jodid umgewandelt. Und so wird es viele Fälle, in denen die direkte Gewinnung jodierter Verbindungen schwierig oder kaum möglich ist, geben, in denen man sich auf diese Weise helfen kann. So fand sie HENRY<sup>1</sup> am zweckmäßigsten zur Darstellung des Propargyljodürs  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{J}$ , indem er Natriumjodür in alkoholischer Lösung auf  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$  wirken liefs.

Im Anschluß an die besprochenen Chlorierungs-, Bromierungs- und Jodierungsmethoden soll hier noch bemerkt werden, daß die für weitere Umsetzungen so viel verwendeten **Chlor-, Brom- und Jodäthyle** sich durchaus nicht immer gleich verhalten, obgleich die beiden letzteren gemeinhin als von fast ganz gleicher Brauchbarkeit angesehen werden. So fand FISCHER,<sup>2</sup> daß ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jodäthyl sich nach einiger Zeit von selbst erwärmt und die Einwirkung bei größeren Mengen so heftig wird, daß die ganze Masse unter explosionsartiger Gasentwicklung zersetzt wird. Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Mol. Basis und Bromäthyl aber am Rückflusskühler wird die Reaktion ohne Gefahr in wenigen Stunden zu Ende geführt, wobei die Lösung zu einem Magma von Kristallen erstarrt. Und V. MEIER<sup>3</sup> teilt mit, daß beim Propylieren des Benzylecyanids Brompropyl gar nicht Jodpropyl dagegen sehr leicht alkylierend auf das Benzylecyanid einwirkt.

Von HENRY<sup>4</sup> liegen ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern (es sei hier an die Gewinnung des Taurins aus Äthylenchlorobromid<sup>5</sup> durch JAMES erinnert) vor.

<sup>1</sup> B. 17. 1132. — <sup>2</sup> B. 9. 885. — <sup>3</sup> Ann. 250. 153.

<sup>4</sup> B. 16. 1366. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 128. 351.



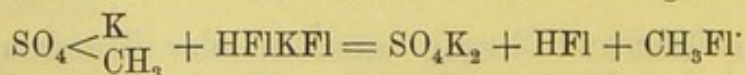
Bei der Gelegenheit sei auch gestattet darauf hinzuweisen, daß Kalium und Natrium sich nicht immer identisch bei ihrer Einwirkung auf organische Körper erweisen. Wie verschieden ihr Verhalten gegen eine Substanz sein kann, geht aus der Mitteilung von MERZ und WEITH<sup>1</sup> hervor, wonach sich Natrium jahrelang in trockenem Brom aufbewahren läßt, ja mit ihm auf 200° erhitzt werden kann, ohne viel korrodiert zu werden, während Kalium, wenn es in selbst auf diesem Wege getrocknetes Brom geworfen wird, sofortige Entzündung und heftige Explosion veranlaßt.

## Fluorierung.

REINSCH<sup>2</sup> ist der erste gewesen, der sich ernstlich mit der Darstellung fluorhaltiger Verbindungen beschäftigte. Bereits im Jahre 1840 versuchte er durch Einleiten von Fluorwasserstoffgas in absoluten Alkohol Fluoräthyl darzustellen, vermochte aber diese gasförmige Verbindung nicht zu charakterisieren.

Er warnt schon vor der heftigen Einwirkung der fluorwasserstoffhaltigen Flüssigkeit auf die Haut, die namentlich unter den Nägeln kaum erträgliche langandauernde Schmerzen verursacht, die er nur durch Eiskühlung mildern konnte.

FREMY<sup>3</sup> hat dann das gasförmige Fluormethyl und Fluoräthyl durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit saurem flusssaurem Kalium dargestellt



Die Umsetzung verläuft jedenfalls komplizierter, denn als SEUBERT<sup>4</sup> Fluoräthyl nach dieser Methode darstellte, mußte er es von der bis zu 25% beigemischten Kohlensäure durch Ätzkali befreien.

<sup>1</sup> B. 6. 1518. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 19. 314. — <sup>3</sup> Cr. 38. 393.

<sup>4</sup> B. 18. 2646.

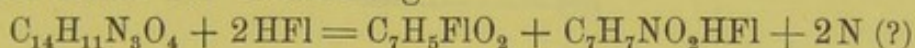


BORODINE<sup>1</sup> destillierte Benzoylchlorid mit dem sauren Kaliumsalz aus einer Platinretorte und erhielt so das Benzoylfluorid als eine bei 161° siedende, das Glas wenig angreifende Flüssigkeit.

Viel häufiger wird jetzt die Einwirkung der wässerigen Flußsäure auf Diazoverbindungen verwendet. So stellte LENZ<sup>2</sup> durch Kochen der Diazobenzolsulfosäure mit ihr die Fluorbenzolsulfosäure dar  $C_6H_4FlSO_3H$ .

EKBOM und MAUZELIUS<sup>3</sup> lösten Naphtylamin in starker Flußsäure unter Erwärmen und gaben eine mehr als genügende molekulare Menge in wenig Wasser gelösten Kaliumnitrits zu, worauf unter lebhafter Gasentwicklung die Bildung des Fluornaphtalins vor sich ging.

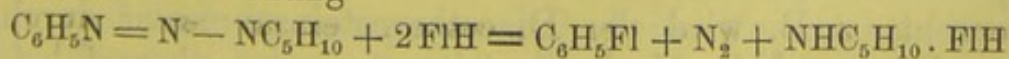
SCHMITT und GEHREN<sup>4</sup> haben dann durch Zerlegen von jedesmal 10–15 g Diazoamidosäure mit 200 cem stark rauchender Flußsäure in einer geräumigen Platinschale nach der Gleichung



Fluorbenzoësäure erhalten. Auch sie warnen vor den Schmerzen in den Fingerspitzen, die sie dadurch mildernden, daß sie diese von Zeit zu Zeit in Natronlauge badeten.

Fluorierte Kohlenwasserstoffe kann man nach den Untersuchungen von PATERNO und OLIVERI durch Zerlegung der Salze der Diazoverbindungen mit Flußsäure nicht erhalten. WALLACH<sup>5</sup> hat aber in der Zerlegung der Diazoamidoverbindungen einen Weg gefunden, auf dem sich diese leicht und in reichlicher Menge gewinnen lassen.

Vermischt man z. B. eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit wässriger Piperidinlösung, so erhält man quantitativ Benzoldiazopiperidid. Übergießt man die lufttrockene zerriebene Verbindung mit konzentrierter Flußsäure, so tritt bald stürmische Reaktion ein, und nach der Gleichung



<sup>1</sup> *Repert. de chim.* 1862. 336. — <sup>2</sup> *B.* 12. 581. — <sup>3</sup> *B.* 22. 1846.

<sup>4</sup> *J. pr. Ch.* 109. 395. — <sup>5</sup> *Ann.* 235. 258.



bildet sich Fluorbenzol. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Fluorbenzols ist ein mit guter Kältemischung umgebener Schlangenkühler zu verwenden, dessen Ende durch eine Glasröhre in Quecksilber taucht. Wegen der heftigen Einwirkung verarbeitet man nicht mehr als 10 g Benzoldiazopiperidid auf einmal, die mit 20—30 ccm Säure übergossen werden.

JACKSON und HARTSHORN<sup>1</sup> kamen zu Difluorbenzoësäure  $C_6H_3F_2COOH$ , als sie Chromhyperfluorid auf trockene Benzoësäure wirken ließen. Diese bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Kruste, von welcher die Difluorbenzoësäure durch Ausziehen mit Soda getrennt werden kann. Das Chromhyperfluorid stellten sie aus 180 g rauchender Schwefelsäure, 60 g Kaliumdichromat und 100 g Flussspath dar.

---

## Kondensation.

Unter Kondensation soll die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier anderer verstanden werden, indem aus den beiden Komponenten ein Molekül Wasser, Alkohol, Salzsäure, Ammoniak austritt.

Der Austritt kann schon durch Einwirkung zweier Körper aufeinander ohne Mitwirkung eines die Kondensation bewirkenden Agens stattfinden. So setzen sich in dieser Art alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin um. Im allgemeinen wird man aber das Kondensationsbestreben der Körper durch passende Mittel unterstützen müssen.

Es kommen auch innere Kondensationen vor, indem das Molekül eines Körpers unter dem Einfluß von Agentien Wasser verliert und in einen neuen Körper übergeht, z. B. wird der Diacetbernsteinsäureester durch Phosphorsäure<sup>2</sup> in Karbopyrotritisäureester übergeführt.

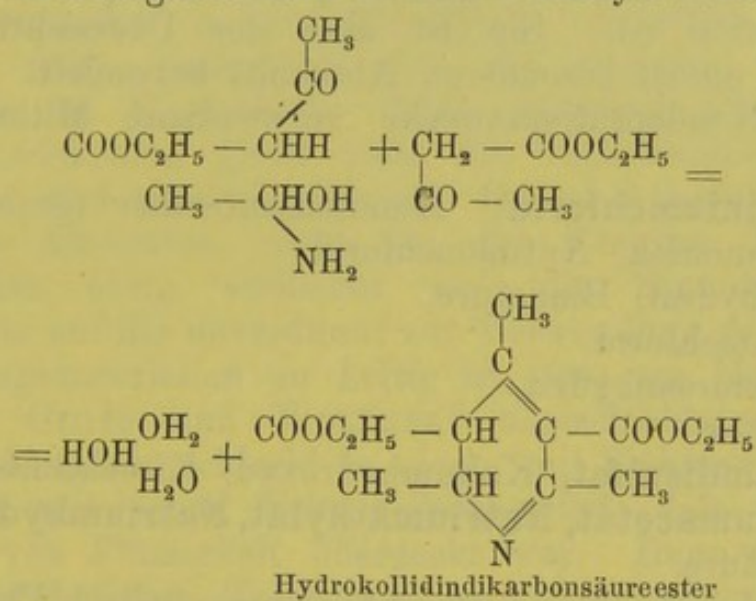
---

<sup>1</sup> B. 18. 1993. — <sup>2</sup> B. 17. 2863.

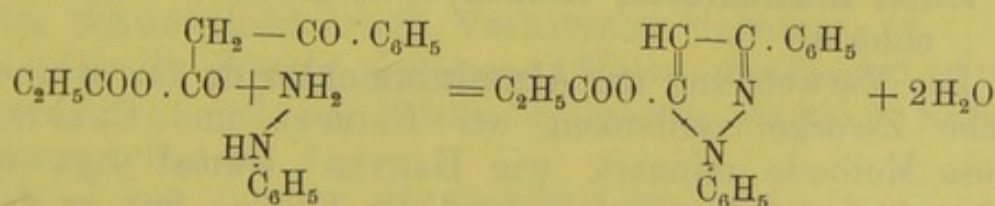


Kondensieren sich Körper in sich ohne Wasseraustritt, so nennen wir das Polymerisation.

Die Kondensation ermöglicht mehr als irgend ein andres Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer Hilfe gelangt man leicht von Körpern mit graden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen. Als Beispiele mögen die HANTZsche<sup>1</sup> Synthese pyridinartiger Verbindungen speciell des Hydrokollidindikarbonsäureesters aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak



und die BEYER und CLAISENSche<sup>2</sup> des Diphenylpyrazolkarbonsäureesters aus Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin dienen

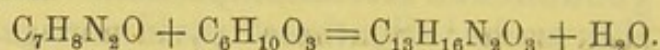


Die meisten Kondensationen vollziehen sich in offenen Gefäßen, und nur selten wird die Anwendung von Einschlußröhren nötig. So teilt BEHREND<sup>3</sup> mit, daß Phenylharnstoff und Acetessigester sich beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salzsäure nicht

<sup>1</sup> Ann. 215. 74. — <sup>2</sup> B. 20. 2186. — <sup>3</sup> Ann. 233. 2.



verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung, leicht und verhältnismäßig glatt wird aber ein Kondensationsprodukt erhalten, wenn man etwa 10 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigester und 10 ccm Äther etwa sechs Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90 % der theoretischen



Kaum nötig zu bemerken ist wohl, daß die Esterbildung (siehe deshalb auch dort) nur ein Specialfall der Kondensation ist. Sie ist aber der Übersichtlichkeit halber in einem besonderen Abschnitt behandelt.

Für Kondensationszwecke verwendbare Mittel sind folgende:

**Aluminiumchlorid**, Ameisensäureäther (gechlorter), Ammoniak, Antimonchlorid.

Barythydrat, Blausäure.

Calciumchlorid.

Essigsäureanhydrit.

Fluorbor.

**Kaliumdisulfat**, Kaliumhydroxyd, Kieselsäureäther.

**Natriumacetat**, **Natriumäthylat**, **Natriumhydroxyd**.

Oxalsäure.

Phosphoroxychlorid, Phosphorsäureanhydrid, Phosphor-trichlorid.

**Salzsäure**, **Schwefelsäure**.

Zink, **Zinkchlorid**, Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinntetrachlorid.

Die Verwendung des **Aluminiumchlorids** für synthetische Zwecke verdanken wir FRIEDEL und CRAFTS.<sup>1</sup> Diese Methode erinnert, wie BAEYER<sup>2</sup> einmal sagt, in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute, und sie und die Chlorzinkmethode sind wohl von allen in der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden diejenigen, mit Hilfe deren man zu den verschiedenartigsten Klassen von Körpern gelangen kann.

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. 29. 2. — <sup>2</sup> B. 12. 642.

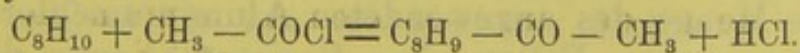


Das aus Aluminium und Chlor bereitete frische Chlorid pflegt bessere Ausbeute zu geben, als die häufig sehr verunreinigten Handelsprodukte.

Nach ANSCHÜTZ<sup>1</sup> nimmt man die Reaktionen in einem geräumigen Rundkolben vor, der mittels eines Vorstoßes mit vertikalem Ansatzrohr mit einem Rückflusskühler verbunden ist. Durch das vertikale Ansatzrohr kann das Aluminiumchlorid (ANSCHÜTZ benutzte im Specialfall Aluminiumbromid) bequem eingetragen, sowie während der Reaktion ein Thermometer zur Kontrolle der Reaktionstemperatur in die Flüssigkeit eingeführt werden. Wenn nötig, unterstützt man die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, und schüttelt dies mit Benzol Äther etc. aus.

Die Ausbeuten lassen bei der Reaktion häufig zu wünschen übrig, vielleicht, weil die Einwirkung des Chlorids auf die unverdünnt zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterialien zu heftig ist, was zur Harzbildung führt. CLAUS und WOLLNER<sup>2</sup> überschichteten deshalb 100 g Aluminiumchlorid in einem mit Kühler versehenen Kolben mit soviel Schwefelkohlenstoff, daß die ganze Masse von Flüssigkeit überdeckt war. Dann trugen sie bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in kleinen Portionen ein. Nach 1½ Stunden ist, obwohl sich noch Salzsäure entwickelt, die Reaktion zu unterbrechen, weil sonst trotz des Schwefelkohlenstoffs Verharzung eintritt.

Die in Wasser gegossene Masse wurde mit Äther extrahiert, und aus diesem gewannen sie 60 g Methylparaxylylketon:



ELBS<sup>3</sup> mischt Kohlenwasserstoffe und Säurechloride in äquivalenten Mengen, und setzt so viel Schwefelkohlenstoff zu, bis eine klare Lösung entsteht. In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird eine dem Volum der Mischung entsprechende weitere Menge

<sup>1</sup> *Ann.* 235. 154. — <sup>2</sup> *B.* 18. 1856. — <sup>3</sup> *J. pr. Ch.* 141. 181.



Schwefelkohlenstoff gegeben, und ungefähr ebensoviel Chloraluminium hinzugefügt, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht. Durch den Kühler giebt man nun das zu verarbeitende Gemisch zu, indem man jeweils, nachdem eine Portion zugesetzt, abwartet, bis die Reaktion ruhiger geworden. Wenn alles eingetragen, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufhört. Nach dem Erkalten gießt man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab, und schüttelt um, und nach Ablauf der stürmischen Reaktion wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Reaktion mehr stattfindet, und destilliert hierauf mit Wasserdampf. Im Rückstand bleiben als schwere Öle die entstandenen hochmolekularen Ketone, auf denen die wässrige Chloraluminiumlösung schwimmt. Die Ketone reinigt man durch Destillation, nachdem sie durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure von Thonerde befreit sind. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50—80 % der theoretischen. Alle zur Anwendung kommenden Gefäße müssen bei dieser Synthese gut getrocknet sein.

Die vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs ist nach ELBS eine dreifache. Fürs erste dient er als Verdünnungsmittel, welches eine langsame ruhige Umsetzung sichert. Dann hält er beim Erwärmen die Temperatur stets in der für die Reaktion günstigsten Höhe von etwa 50° und schiefslich verhindert er, daß bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmasse ein Teil der letzteren verharzt. Grade dieser letztere Umstand ist, wie sich ELBS überzeugt hat, besonders wesentlich.

Die Menge des angewendeten Aluminiumchlorids läßt sich in manchen Fällen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bis auf die Hälfte vom Gewichte des in Arbeit genommenen Säurechlorids ermäßigen. Die zur Reaktion nötige Zeit wechselt von  $\frac{1}{2}$  bis 2 Tagen.

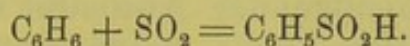
Diese Methode gibt sehr gute Resultate beim Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz



im Stiche läßt. Im Kern halogenisierte Körper reagieren schlecht. Nitrokohlenwasserstoffe gar nicht.

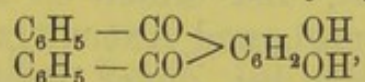
Die Aluminiumchloridmethode ist überhaupt nicht anwendbar bei allen Körpern, welche Hydroxylgruppen enthalten, weil das Chlorid auf diese direkt wirkt.

Auch gasförmige Körper kann man bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaktion bringen, leitet man z. B. durch mit dem Chlorid versetztes Benzol<sup>1</sup> schweflige Säure, so wird diese unter Bildung von Benzolsulfinsäure addiert



GALLE<sup>2</sup> hat gefunden, daß es zweckmäßiger ist, an Stelle von gasförmigen Äthylchlorid, flüssiges Äthylbromid auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wirken zu lassen. Nach 9stündigem Erhitzen hatte sich hauptsächlich Tetraäthylbenzol gebildet, wurde die Mischung nochmals sechs Stunden weiter erhitzt, so ging es grossenteils in Hexaäthylbenzol über.

So wie Äthyl kann man auch Säurereste mit Hilfe der Methode an den Benzolkern anlagern, und DOEBNER und WOLFF<sup>3</sup> kamen zum Dibenzoylhydrochinon



als sie ein Mol. Hydrochinondibenzoyläthers mit zwei Mol. Benzoylchlorid in einem Kolben auf 190—200° erhitzten und Chloraluminium allmählich hinzusetzten. (Es mußte ein Ester statt des freien Hydrochinons gewählt werden, weil das Metallchlorid sonst auf dessen Hydroxylgruppen direkt eingewirkt hätte.) Nach 48stündiger Dauer erfolgte auf erneute Zugabe von Chloraluminium keine Salzsäureentwicklung mehr. Das Produkt wurde schliesslich mit alkoholischer Kalilauge verseift, und aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure das Oxyketon gefüllt.

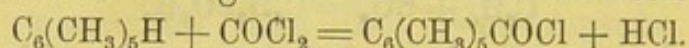
JACOBSEN<sup>4</sup> trug in 50 g Phosgen, das auf —10° abgekühlt war, 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich

<sup>1</sup> *Jahresber.* 1878. 739. — <sup>2</sup> *B.* 16. 1744. — <sup>3</sup> *B.* 12. 661.

<sup>4</sup> *B.* 22. 1220.



5—10 g Aluminiumchlorid ein, worauf das ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge erwärmt, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, die Lösung des letzteren von geringen Mengen Pentamethylbenzols getrennt und mit Salzsäure gefällt, wodurch die Pentamethylbenzoesäure in sehr befriedigender Ausbeute erhalten wurde



Aus dem Mitgeteilten geht die außerordentliche Verwendbarkeit des Aluminiumchlorids für die Synthese hervor, teils kann sie daraus geschlossen werden. Es muß jedoch bemerkt werden, daß neben der Reaktion  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl}$  auch Reaktionen der entgegengesetzten Art wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$  eintreten können. So erhitze JACOBSEN<sup>1</sup> Hexamethylbenzol mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts an Metallchlorid in einem Strom trockenen Salzsäuregases bis nahe über seinen Schmelzpunkt, und erhielt so Pentamethylbenzol, Durol, ja selbst Benzol, und ANSCHÜTZ und IMMENDORFF<sup>2</sup> haben gefunden, daß bei dieser Reaktion eine direkte Übertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines aromatischen Kohlenwasserstoffs in ein andres Molekül desselben Kohlenwasserstoffs stattfindet, so liefert z. B. Toluol einerseits Benzol, anderseits *m*- und *p*-Xylol.

Über die kondensierende Wirkung des **Perchlorsäureesters** hat HENTSCHEL<sup>3</sup> ausführliches mitgeteilt. Man stellt ihn nach ihm so dar: In flüssiges Phosgen, welches sich in einem Kolben befindet, der mit einem mit einer Kältemischung versehenen Rückflusskühler verbunden ist, wird Alkohol eingetragen. Jeder Tropfen desselben löst sich unter zischendem Geräusch, während Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufließende Alkohol keine Einwirkung mehr hervorbringt, wird der entstandene Ester in Wasser gegossen, gut gewaschen und

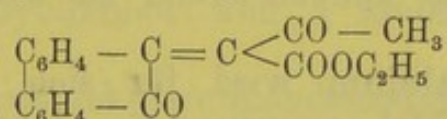
<sup>1</sup> B. 18. 339. — <sup>2</sup> B. 18. 657. — <sup>3</sup> B. 18. 1177.



über Chlorealcium getrocknet. Der so gewonnene Chlorameisensäuremethyläthersiedet zwischen 69—71°. Chloriert man dieses Produkt im Sonnenlicht,<sup>1</sup> so erhält man den Perchlorameisensäuremethyläther. Die kondensierende Kraft dieses ist sehr groß, so erstarren Dimethylanilin und Bittermandelöl, mit der Verbindung nur wenige Augenblicke auf dem Wasserbade verweilend, zur Leukobase des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan).

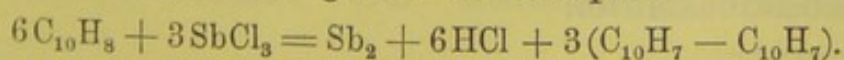
Im D. R. P. 29960 dient der gechlorte Ester ebenfalls zu ähnlichen Kondensationen, doch wird dort die Zugabe von Aluminiumchlorid empfohlen.

Das **Ammoniak** zeigt, wie alle Lösungen von Alkalien, kondensierende Eigenschaften. Es sei hier gleich bemerkt, daß das Natriumhydroxyd alle andern Körper dieser Klasse übertrifft, und deshalb das weitaus am meisten verwendete ist. JAPP und STREATFIELD teilen speziell über Ammoniak folgendes mit. Werden Phenanthrenchinon, Acetessigester und konzentrierte Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit hindurch unter Druck auf 100° erhitzt, so bildet sich Phenanthroxilenacetessigester



Auf die von ihnen zuerst beobachtete merkwürdige dehydratisierende Wirkung einer wässrigen Ammoniakflüssigkeit weisen sie besonders hin.

Im **Antimontrichlorid** hat SMITH<sup>3</sup> ein Mittel zur Verbesserung der Ausbeute an kondensierten Kohlenwasserstoffen gefunden. Leitet man Naphtalin durch eine glühende Röhre, so erhält man Isodinaphtyl  $\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{C}_{10}\text{H}_7$  in sehr geringer Menge, leitet man aber Antimonchlorid zugleich mit durch, so greift dieses in den Kondensationsprozeß mit ein, und außer Salzsäure bilden sich nunmehr reichliche Mengen des gesuchten Körpers



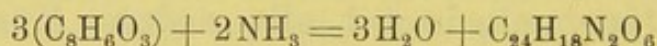
<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 144. 100. — <sup>2</sup> *B.* 16. 276. — <sup>3</sup> *B.* 9. 467.



Zinntetrachlorid wirkt noch leichter ein, indem es in Dichlorid übergeht, doch scheinen sich dabei immer zugleich gechlorte Produkte zu bilden. Benzol lieferte mit ihm in kurzer Zeit sehr reichlich Diphenyl.

BÖTTINGER hat die Brenztraubensäure mit **Barythydrat**<sup>1</sup> kondensiert. Er versetzte zu dem Zweck 5 Teile Brenztraubensäure mit 3 Teilen kristallisiertem Barythydrat und so viel Wasser, daß das Gemisch bei 140° siedete,<sup>2</sup> und erhielt als Kondensationsprodukte Brenzweinsäure und Uvinsäure.

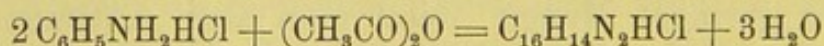
LORENZ<sup>3</sup> gibt an, daß sich Piperonal und alkoholisches Ammoniak bei Gegenwart von etwas **Blausäure** in andrer Weise kondensieren, als ohne dieselbe. Mit Blausäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung



und der entstandene Körper schmilzt bei 213°. Ohne Blausäure entsteht ein Körper von derselben Summenformel, der aber bereits bei 172° schmilzt, und sich auch sonst abweichend verhält (vielleicht stereochemische Verschiedenheit). Ob Blausäure auch in sonstigen Fällen in besonderer Weise kondensierend zu wirken vermag, ist nicht bekannt.

Das **Chlorcalcium** wird für sich allein kaum als Kondensationsmittel angewendet, dagegen öfters dem Chlorzink zugesetzt (siehe dort).

Das **Essigsäureanhydrit** ist selten allein zur Verwendung gekommen, meist bedient man sich desselben bei Gegenwart von Natriumacetat (siehe dort). BAUM<sup>4</sup> erhitzte 12 Teile Anilinchlorhydrat mit 18 Teilen Essigsäureanhydrit zwölf Stunden auf 180—200°. Dann vollzieht sich die Reaktion nach der Gleichung



ohne vorherige Bildung von Acetanilid. Ein Teil des zugesetzten Essigsäureanhydrits wirkt dabei also als Kondensationsmittel.

<sup>1</sup> Ann. 172. 241. — <sup>2</sup> Ann. 208. 126. — <sup>3</sup> B. 14. 791.

<sup>4</sup> D. R. P. 27948



**Fluorbor**, welches durch Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure mit geschmolzener, gepulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt wird, eignet sich nach LANDOLPH<sup>1</sup> zu inneren Kondensationen, so geht Campher durch dasselbe in Cymol über. (Mit Aldehyden, Ketonen und wohl auch Aminen verbindet es sich allerdings direkt.)

**Kaliumbisulfat** ist auf seine Verwendbarkeit als Kondensationsmittel speziell von WALLACH und WÜSTEN<sup>2</sup> geprüft und als sehr brauchbar befunden worden. Werden z. B. 2 Teile Benzaldehyd, 5 Teile Dimethylanilin und etwa 6 Teile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120—150° im Paraffinbad (bei Wasserbadtemperatur erfordern die Reaktion eine längere Zeit) erhitzt, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns vollständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in sehr reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzaldehyd reagiert ebenso leicht wie das Bittermandelöl.

Den Monomethyläther des Resorcins erhielten sie durch 10stündiges Erhitzen von 1 Molekül Resorcin, 1 Molekül Methylalkohol und 1 Molekül Bisulfat auf 180°.

Auch für intramolekulare Kondensation ist das Bisulfat sehr geeignet. So erhielt ERLÉNMEYER<sup>3</sup> aus Glycerinsäure durch Destillation mit diesem Mittel (unter Umlagerung) reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure, und Weinsäure lieferte so 50—60% der theoretischen Menge an Pyrotraubensäure; darnach geht deren Bildung bei Gegenwart von Bisulfat viel glatter von statten, als bei der Destillation der Säuren für sich.

Auch im grofsem hat es Verwendung gefunden.<sup>4</sup> So sollen 21 Teile Benzaldehyd mit 58 Teilen Naphtol und 54 Teilen Kaliumbisulfat, dessen Stelle auch Natrium- und Ammoniumbisulfat vertreten können, einige Stunden auf 150° erhitzt werden. Der überschüssige Benzaldehyd

<sup>1</sup> B. 12. 1579. — <sup>2</sup> B. 16. 149. — <sup>3</sup> B. 14. 321.

<sup>4</sup> D. R. P. 23775.



wird mit Wasserdampf abdestilliert, nachdem die Schmelze in Alkali gelöst ist, und darauf das Kondensationsprodukt durch eine Säure gefällt.

HEINTZ<sup>1</sup> hat wohl zuerst genauere Versuche über Kondensation mittels **Kalilauge** angestellt. Er fand, daß reines Aceton von diesem nicht kondensiert wird, unreines dagegen Polyaceton liefert.

JAPP und STREATFIELD<sup>2</sup> fanden in der Kalilauge ein sehr viel bequemerer Mittel, als in dem von ihnen zuerst verwendeten Ammoniak, um zum Phenantroxylenacetessigester zu gelangen. 100 g feingepulvertes Phenanthrenchinon wurden mit 90 g Acetessigester zusammengebracht, dazu 150 ccm 16%iger Kalilauge gegeben, und das Ganze schwach erwärmt. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Farbumschlag tritt die Reaktion ein. Ausbeute sehr gut.

Um von tropasäuren Tropin zum Atropin zu gelangen, versuchte LADENBURG<sup>3</sup> den **Kieselsäureäther** als Kondensationsmittel.

Wasserfreies **Natriumacetat**, am besten aus dem krystallisierten Salz durch Schmelzen zu erhalten, hat zwar für sich schon kondensierende Kraft, wie es die Untersuchungen von GABRIEL<sup>4</sup> beweisen, der mit ihm Kondensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrit und Acetessigester erhielt, doch ist der Verlauf der Reaktion ein komplizierter.

Glatte verlaufen Kondensationen, namentlich von Aldehyden, wenn das Natriumacetat in wässriger Lösung angewendet wird, wie die ausführlichen Untersuchungen LIEBENS<sup>5</sup> ergeben haben.

Seine außerordentliche Verwendbarkeit für synthetische Zwecke wurde aber erst durch die PERKINSche Synthese<sup>6</sup> allgemein bekannt, die in der Einwirkung von Säureanhydriten auf Aldehyde bei Gegenwart dieses Salzes besteht.

<sup>1</sup> *Ann.* 169. 117. — <sup>2</sup> *B.* 16. 276. — <sup>3</sup> *Ann.* 217. 78.

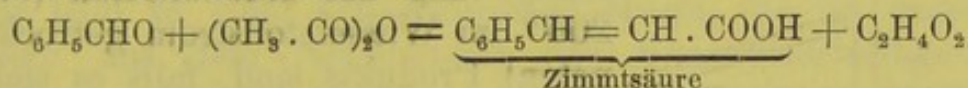
<sup>4</sup> *B.* 17. 1389. — <sup>5</sup> *Monatshft. f. Ch.* 1. 818.

<sup>6</sup> *Journ. of the chem. soc.* 1887. 391.

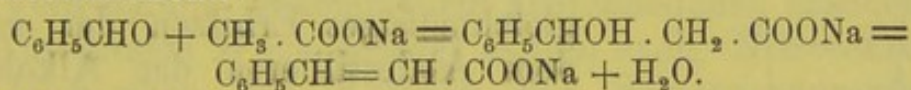


Nach PERKIN<sup>1</sup> erhält man Zimmtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd (2 Teile), Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrit (3 Teile). Nach TIEMANN und HERZFELD<sup>2</sup> werden 3 Teile Benzaldehyd, 3 Teile gepulvertes Natriumacetat und 10 Teile Essigsäureanhydrit in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben acht Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Masse schied sich beim Digerieren mit Wasser ein schweres allmählich fest werdendes Öl aus. Dasselbe wurde in Äther gelöst.

Der ätherischen Lösung wurde durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung etwaiger Benzaldehyd, mit Natriumkarbonatlösung die Zimmtsäure entzogen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel diese alsdann aus der Lösung des zimmtsäuren Natriums aus:



Nach FITTIG<sup>3</sup> verbinden sich erst der Aldehyd und das Natriumsalz und das Essigsäureanhydrit wirkt dann wasserentziehend:



Kumarin<sup>4</sup> (Kumarsäureanhydrit) erhält man durch Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrit und Natriumacetat und so kann man durch Abänderung des Aldehyds zu den verschiedensten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff gelangen. Auch können an Stelle des Anhydrit und des Salzes Homologe wie Propionsäureanhydrit u. s. w. treten.

Erwähnt mag die Beobachtung PLÖCHLS und WOLFRUMS werden, die äquivalente Mengen Hippursäure und Salicylaldehyd mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrit unter Zusatz von dem halben Gewicht des Salicylaldehyds an Natriumacetat im Wasserbade erhitzen. Es fand nur Kondensation zwischen Aldehyd und Hippursäure statt, ohne daß eine Spur von Zimmtsäure bzw. Kumarin entsteht, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen

<sup>1</sup> *Jahresber.* 1877. 789. — <sup>2</sup> *B.* 10. 68. — <sup>3</sup> *B.* 14. 1826.

<sup>4</sup> *B.* 8. 1599. — <sup>5</sup> *B.* 18. 1183.



eigentlich erwartet werden konnte; diese einfache Kondensation muß danach in diesem Falle ungleich leichter erfolgen, als die PERKINSche Reaktion.

Von CLAISEN<sup>1</sup> rührt die Verwendung des **Natriumäthylats** als Kondensationsmittel her, mit welchem geradezu überraschende Erfolge erzielt werden können.

Es ist zweckmässig<sup>2</sup> möglichst frischbereitetes Natriumäthylat anzuwenden, welches gleich nach der Darstellung in einem heißen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird. Das Natriumäthylat läßt sich schlecht aufbewahren, außer in zugeschmolzenen Glaskolben; es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern

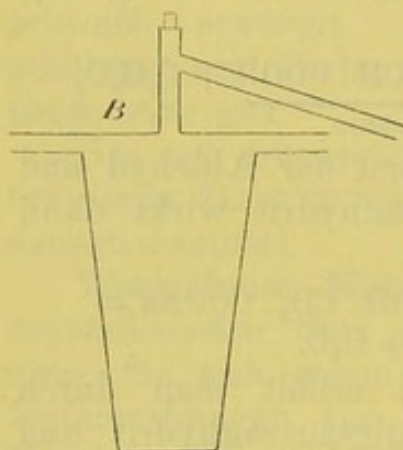


Fig. 28.

auch Sauerstoff zu absorbieren. Zur Darstellung des alkoholfreien (bei 200° im Wasserstoffstrom getrockneten) Produkts sind, falls es sich um grössere Mengen handelt, Glasgefäße wenig geeignet, da sie häufig springen und auch kein gleichmässiges Erhitzen der nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatten. CLAISEN bediente sich mit Vorteil eines Kupfercylinders

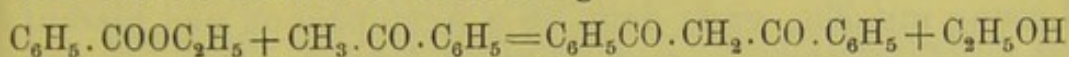
von der hier skizzierten Form, welcher einige Liter faßt, in ein entsprechend geformtes Ölbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel *B* verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingiessen der Natriumäthylatlösung und nachherigen Überleiten des Wasserstoffs, anderseits ein Abzugsrohr für den abdestillierenden Alkohol angelötet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem zweiten Apparate, einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparat abdestillierende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwandt

<sup>1</sup> B. 20. 655. — <sup>2</sup>B. 22. 1010.



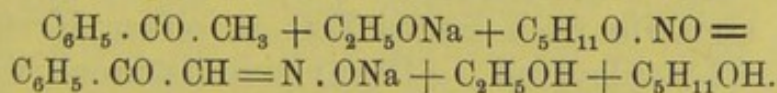
wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Kupferapparat nachgefüllt u. s. w., bis dieser ganz mit trockenem Natriumäthylat gefüllt ist. Auf diese Weise kann man unter Anwendung von verhältnismäßig wenig Alkohol in wenigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Produkts bereiten.

Er kondensierte damit Säureäther mit Ketonen z. B., und erhielt nach der Gleichung<sup>1</sup>



aus Benzoëster und Acetophenon Dibenzoylmethan. Zu dem Zwecke vermischte er Natriumäthylat mit einem Gemenge der Ausgangsmaterialien. Die anfangs dünnflüssige Mischung erstarrte unter spontaner Erwärmung sehr bald zu einer kristallinischen Masse, die im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethan) bestand. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge erhält man eine Flüssigkeit, aus der Kohlensäure den neuen Körper (etwa 50 % vom Gewicht des zur Verwendung gekommenen Acetophenons) abscheidet.

Auf diesem Wege gelangt es ihm auch, Nitrosoketone aus Gemischen von Ketonen mit Salpetrigsäureäthern darzustellen. Alkoholfreies Natriumäthylat ist in diesem Falle nicht einmal erforderlich. Löst man Natrium im 20fachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter Abkühlung Acetophenon und darauf Amylnitrit, und läßt diese Mischung in gut verschlossenen Gefäßen bei recht niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem Brei des rotbraunen Natriumsalzes des Nitrosoacetophenons erstarrt:



Durch Säure wird das freie Keton dann abgeschieden.

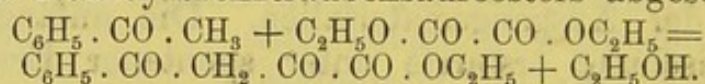
Benzoylaceton<sup>2</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , also ein Doppelketon, erhält man in der Weise, daß man alkoholfreies Natriumäthylat (1 Molekül) mit überschüssigem Essigäther (etwa 2 Moleküle) übergießt, und der mit Eis

<sup>1</sup> B. 20. 655. — <sup>2</sup> B. 20. 2178.



gekühlten Mischung das Acetophenon (1 Molekül) zuzufügt. Die Mischung verflüssigt sich zuerst und erstarrt dann zu einem Brei von Benzoylacetonnatrium. Die Ausbeute an Benzoylacetone beträgt 80—90 % vom Gewicht des angewandten Acetophenons. In entsprechender Weise erhält man die Homologen, indem man homologes Ausgangsmaterial benutzt.

Löst man 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol, kühlt die Lösung mit Eis, giebt dann 48 g Acetophenon und hierauf 58,4 g Oxaläther zu und schüttelt kräftig durch, so hat sich nach zwölf Stunden eine reichliche Menge des Natriumsalzes des Benzoylbrenztraubensäureesters abgesetzt:

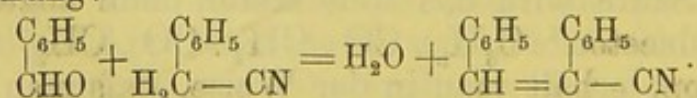


Ausbeute 78 % der Theorie.

Zu der auf andern Wege nicht darstellbaren Verbindung des Benzoylaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  kam er, als er Natrium (1 Atom) in der 20fachen Menge Alkohol löste, unter Eiskühlung Acetophenon (1 Molekül) und Ameisensäureäther (1 Molekül) zuzugab. Nach längerem Stehen (2—3 Tage) schied sich das Natriumsalz des Benzoylaldehyds ab. Ausbeute sehr gut.

Die vorzüglichen Ausbeuten haben auch zur Verwendung der Reaktion im Großen geführt,<sup>1</sup> und dient die Methode dort zur Darstellung von Ketonsäureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier Säureester aufeinander oder von Säureestern auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkylaten.

V. MEYER<sup>2</sup> vermengte reines Benzylecyanid mit Bittermandelöl und Natriumäthylat. Die Mischung erhitzte sich und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Kristallbrei von Benzalbenzylecyanid ( $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril) nach der Gleichung:



Die kondensierende Wirkung selbst stark verdünnter **Natronlauge** ist zuerst von SCHMIDT<sup>3</sup> beobachtet, von

<sup>1</sup> D. R. P. 40747. — <sup>2</sup> Ann. 250, 124. — <sup>3</sup> B. 14, 1459.

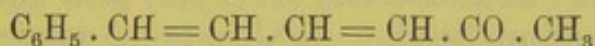


CLAISEN<sup>1</sup> genau erforscht worden. Sie erfolgt glatt unter Wasseraustritt; so liefern Furfurol, Aceton und verdünnte Natronlauge Monofurfurylidenaceton  $C_4H_3O \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$ .

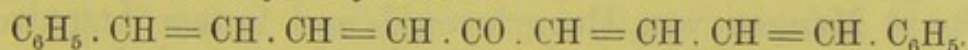
Nach GEIGY und KÖNIGS<sup>2</sup> kann man theoretische Ausbeuten erzielen, wenn man die Stärke der Lauge passend wählt. Man braucht vor dem Kochen der Gemische nicht zurückzuschrecken.

EINHORN und DIEHL<sup>3</sup> ließen zu einer Mischung von 10 Teilen Zimmtaldehyd mit 6 Teilen Aceton tropfenweise 10 %ige Natronlauge fließen. Die alkalische Reaktion verschwindet hierbei anfangs regelmässig unter Erwärmen. Es ist vorteilhaft, die Einwirkung etwas zu mildern, indem man das Gefäß in kaltes Wasser taucht. Man fährt mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen bleibt. Nach zwölf Stunden gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser, wonach die Masse in kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Die Kristalle gehören zwei Körpern an, deren Trennung durch mehrmalige Kristallisation aus absolutem Alkohol gelingt. Es hatten sich gebildet:

Cinnamenylvinylmethylketon:



und Dicinnamenylvinylketon:



EINHORN und GEHRENBECK<sup>4</sup> lösten 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd in der Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol, gaben 15 ccm Wasser zu und kühlten ab, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach nunmehriger Zugabe von 10 g Aceton ließen sie 2 %ige Natronlauge so lange zutropfen, bis die alkalische Reaktion fünf Minuten bestehen blieb. Auf die Art kamen sie zu den den vorhergehenden entsprechenden Produkten.

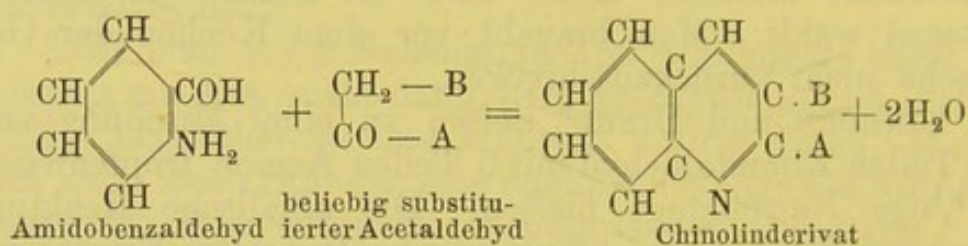
FRIEDLÄNDER<sup>5</sup> fand, daß seine Methode der Chinolinguewinnung, die darauf beruht, daß er eine wässrige ver-

<sup>1</sup> B. 14. 2468. — <sup>2</sup> B. 18. 2406. — <sup>3</sup> B. 18. 2320.

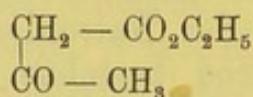
<sup>4</sup> Ann. 253. 353. — <sup>5</sup> B. 15. 2574.



dünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt, und das gebildete Chinolin durch Übersättigen mit Alkali frei macht, von fast allgemeiner Anwendbarkeit ist,<sup>1</sup> um zu im Pyridinkern substituierten Chinolinderivaten zu kommen:



Als solchen substituierten Aldehyd kann man z. B. den Acetessigester auffassen, wenn man ihn



schreibt, und versetzt man in der That eine wässrige Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit Kristalle von  $\alpha$ -Methylchinolin- $\beta$ -karbonsäureäthyläther aus.

V. MEYER<sup>2</sup> kondensierte Benzylecyanid mit Jodmethyl, nachdem Natriumäthylat schlechte Ausbeuten gegeben hatte, durch Anwendung von **festem Ätznatron**. Äquivalente Mengen von Benzylecyanid und festem Ätznatron, welches unmittelbar vorher geschmolzen und in einem heißem Mörser mit heißem Pistill gepulvert war, wurden mit Jodmethyl versetzt und gelinde erwärmt. Unter Aufsieden tritt Reaktion ein, welche durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade vollendet wird. Im Reaktionsgemisch findet sich neben unverändertem Benzylecyanid das homologe Methylbenzylecyanid.

Die Verwendung der entwässerten **Oxalsäure** als Kondensationsmittel rührt von ANSCHÜTZ<sup>3</sup> her. Erhitzt man eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 11,5 g Dimethylanilin, der man 7,5 g entwässerte gepulverte Oxalsäure

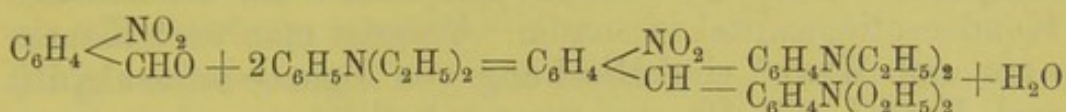
<sup>1</sup> B. 16. 1833. — <sup>2</sup> Ann. 250. 123. — <sup>3</sup> B. 17. 1078.



zugesetzt hat, zwei Stunden auf  $110^{\circ}$  unter beständigem Rühren, so entsteht fast quantitativ Leukomalachitgrün.

7 g Resorcin, 5 g Phtalsäureanhydrit und 3,5 g Oxalsäure gaben nach 10 stündigem Erhitzen 2,3 g Fluorescein.

KAESWURM<sup>1</sup> kondensierte auf dieselbe Art Parachlorbenzaldehyd mit Diäthylanilin, und ebenso Paranitrobenzaldehyd. Bei letzterem verlief die Reaktion besonders glatt, und wird fast die theoretische Ausbeute an dem zu erwartenden Tetraäthylamidodiphenylparanitrophenylmethan erhalten:



NENCKI<sup>2</sup> erhält die Leukobase des Malachitgrüns so, daß er 40 g Benzaldehyd und 100 g Dimethylanilin mit 40 g 93% Alkohol in einem Kolben von 2 l Inhalt, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, erwärmt. Durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens führt ein Scheidetrichter, aus dem man langsam 65 g **Phosphoroxychlorid** zu der erwärmten Flüssigkeit fließen läßt. Sobald alles zugesetzt, erwärmt man noch eine halbe Stunde. Die so erhaltene Flüssigkeit wird in warmem Wasser gelöst und filtriert. Nach dem alkalisch Machen fällt das Tetramethyldiamidotriphenylmethan Leukomalachitgrün als bald kristallinisch werdendes Öl in fast theoretischer Menge aus.

Im Großen verfährt man folgendermaßen.<sup>3</sup> Eine Mischung von 20 Teilen Benzanilid z. B. und 40 Teilen Dimethylanilin wird mit 20 Teilen Phosphoroxychlorid versetzt, und unter stetem Umrühren vorsichtig auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch rascheres Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen, eventuell gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, daß das Thermometer während der Reaktion nicht über  $120^{\circ}$  steigt.

Beginnt die Selbsterwärmung nachzulassen, so erhitzt man noch 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade.

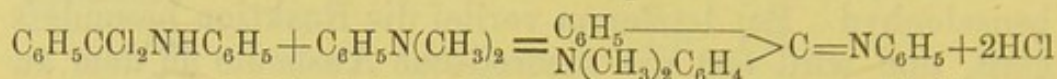
<sup>1</sup> B. 19, 744. — <sup>2</sup> M. Ch. 9, 1148.

<sup>3</sup> D. R. P. 41751, siehe auch D. R. P. 27789.

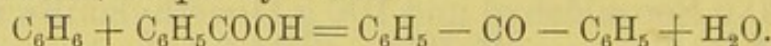


Die Masse hat nach dieser Zeit Syrupskonsistenz und enthält das Kondensationsprodukt.

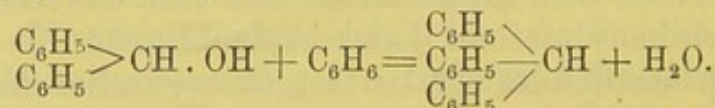
Nach FRIEDLÄNDER<sup>1</sup> ist der Verlauf der Reaktion der, daß sich durch die Kondensation des intermediär entstehenden Benzanilidchlorids und der tertiären Base Imido-derivate monosubstituierter Benzophenone bilden:



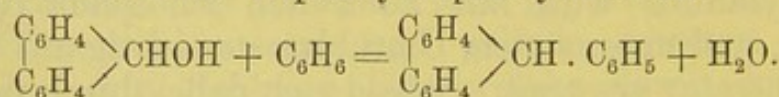
Die stark wasserentziehende Kraft des **Phosphorsäureanhydrits** läßt in diesem mit Recht ein brauchbares Kondensationsmittel vermuten. Versetzt man nach KOLLARITS und MERZ<sup>2</sup> eine Mischung von Benzoësäureanhydrit und Benzol mit Phosphorsäureanhydrit, so erhält man, wie erwartet, Diphenylketon:



Übergießt man nach HEMILIAN<sup>3</sup>  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol, und erhitzt das Gemisch vier Stunden im Einschlussrohr (Kochen am Rückflußkühler lieferte schlechte Ausbeute) wäscht aus dem Reaktionsgemisch die Phosphorsäure aus, und destilliert, so erhält man ca. 50% vom angewandten Benzhydrol an Triphenylmethan:



Als er an Stelle des Benzhydrols Fluorenalkohol<sup>4</sup> nahm, kam er zum Diphenylenphenylmethan:



Die Phosphorsäure ist auch für intramolekulare Wasserentziehung verwendbar. So erhielt KNORR<sup>5</sup> mit derselben aus dem Diacetbernsteinsäureester den Carbopyrotritar-säureester, in welchem eine ringförmige Bindung der Atome statt hat, da die Untersuchung gezeigt hat, daß die Säure Dimethylfurfurandikarbonsäure ist. Die Phos-

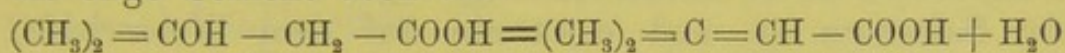
<sup>1</sup> Farbenfabrikation 47. — <sup>2</sup> B. 6. 537. — <sup>3</sup> B. 7. 1204.

<sup>4</sup> B. 11. 202. — <sup>5</sup> B. 17. 2863.



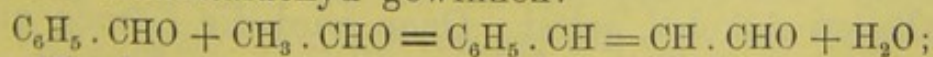
phorsäure war als konzentrierte Lösung zur Verwendung gekommen.

Von FRANKLAND und DUPPA<sup>1</sup> wurde bereits gefunden, daß das **Phosphortrichlorid** sich für intramolekulare Wasserentziehung eignet. SEMLJANITZIN und SAYTZEFF<sup>2</sup> brachten 2 Moleküle  $\text{PCl}_3$  in eine Retorte, gaben allmählich 3 Moleküle  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäureäthylester zu, und erwärmten auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Nach Zugabe von Wasser schwamm der entstandene Dimethylacrylsäureester als ölige Schicht oben auf:



Auch in der Technik<sup>3</sup> wird es verwendet. So werden 10 Teile feingepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in 20 Teile Dimethylanilin heiß gelöst und in die kalt gerührte Mischung 6 Teile Phosphorchlorür eingetragen. Sofort tritt Reaktion ein. Die Mischung wird blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Kristallisation in der Masse, und unter lebhafter Wärmeentwicklung, die durch Abkühlung zu mäßigen ist, erstarrt das ganze. Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt, und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestilliert. Die rückständige Farbbase wird alsdann vom Wasser getrennt.

Die **Salzsäure**, das für Esterbildung am meisten verwendete Kondensationsmittel, ist für sonstige Kondensationen wohl zuerst von CHIOZZA im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht. Er leitete in eine Mischung von Aldehyd und Benzaldehyd Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung, berichtet bereits von der Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wassertröpfchen, und konnte den gebildeten Zimmtaldehyd gewinnen:



eine Kondensationsmethode, welche noch heute vielfach in dieser Form verwendet wird.

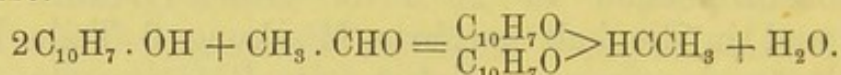
<sup>1</sup> Ann. 136. 16. — <sup>2</sup> Ann. 197. 73. — <sup>3</sup> D. R. P. 27789.



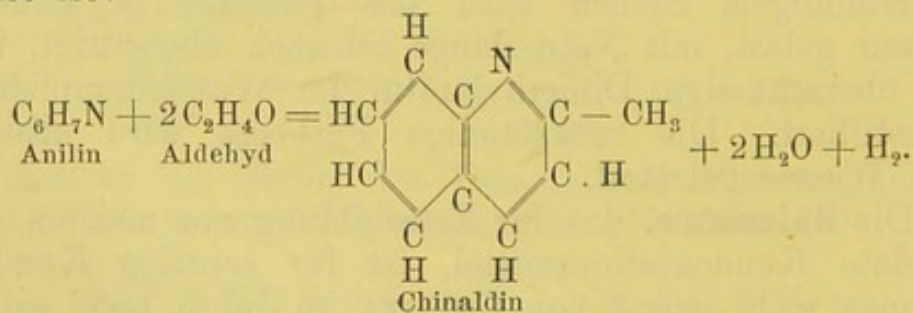
Will man die Menge des abgeschiedenen Wassers bestimmen, welches schliesslich nach längerem Stehen sich auf den Flüssigkeiten abzusetzen pflegt, so füllt man das betreffende Gemisch in eine Bürette.

Hat man feste Körper mit Salzsäure zu kondensieren, so löst man sie in Alkohol, falls er ohne Wirkung bei der Reaktion, oder besser in Eisessig. Es ist nicht immer nötig, salzsaures Gas einzuleiten, häufig genügt auch schon der Zusatz weniger Tropfen wässriger Säure.

CLAISEN<sup>1</sup> löste z. B. 7 Teile  $\beta$ -Naphthol und 3 Teile Paraldehyd in 15 Teilen Eisessig, fügte ein Teil rauchender Salzsäure zu und erwärmte auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Öl ab, welches bald zu Kristallen von Äthylidenglycol- $\beta$ -dinaphtyläther erstarrt:



DOEBNER und MILLER<sup>2</sup> fanden, dass, wenn man ein Gemisch von 1½ Teilen Paraldehyd, 1 Teil Anilin und 2 Teilen roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, schon nach einigen Stunden die Chinaldinbildung vollendet ist:



Der freiwerdende Wasserstoff wirkt sofort hydrierend auf einen Teil des Chinaldins.

Bei folgendem Verfahren<sup>3</sup> gelangt Alkohol zur Verwendung: 5 Teile Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 Teilen Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 20 Teilen Alkohol gelöst. Dann wird die Lösung unter Zusatz von 5 Teilen Dibenzanilin einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolbase

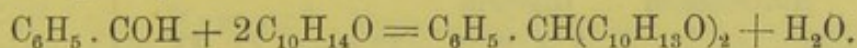
<sup>1</sup> Ann. 237. 271. — B. 16. 2465. — <sup>3</sup> D. R. P. 27032.



erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtriert, und aus dem Filtrat die Leukobase durch Natronlauge abgeschieden.

Die wasserentziehende Kraft der **Schwefelsäure** läßt sie als sehr verwendbares Kondensationsmittel erscheinen, und wird sie auch häufig als solches gebraucht.

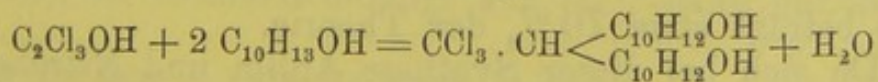
Versetzt man eine Mischung von 1 Molekül Benzaldehyd mit 2 Molekülen Thymol und 10 ccm Schwefelsäure (aus 4 Volumen Säure und 1 Volumen Wasser bereitet), indem man die ersten 5 ccm tropfenweise zugiebt, und nach einigem Erkalten die andern 5 ccm unter Umschütteln zufügt, so erstarrt das ganze zu Kristallen von Dithymolphenylmethan:



Ausbeute 68 statt 73 g.

BÖTTINGER<sup>1</sup> kam zur  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure, als er in das zehnfache Volumen auf  $-10^\circ$  abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure Brenztraubensäure vorsichtig eintröpfelte, so daß die Temperatur nicht über  $0^\circ$  stieg, dann Benzol zugab und umschüttelte. Das Benzol gefriert durch die kalte Säure. Nimmt man hierauf das Gefäß aus der Kältemischung, so ist die Reaktion unter Umschütteln bald beendet, bevor die Temperatur der Flüssigkeit noch  $+10^\circ$  erreicht. Oberhalb dieser tritt tiefergreifende Zersetzung ein.

JÄGER<sup>2</sup> löste in einem Mol. Chloral 2 Mol. Thymol auf, und brachte unter guter Kühlung und Umrühren etwa die 4 bis 5fache Menge Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt war, zu. Allmählich schied sich das Dithymyltrichloräthan als weiche Masse ab, die im Wasser körnig wurde.



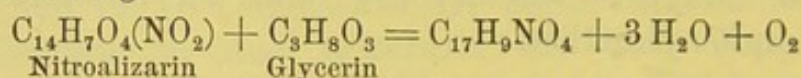
Die Ansichten werden darüber geteilt sein, ob man die SKRAUPSche Chinolinsynthese als eine mit Oxydation verbundene Kondensation auffassen kann, immerhin soll

<sup>1</sup> B. 14. 1595. — <sup>2</sup> B. 7. 1197.



dieselbe hier ihrer Wichtigkeit halber nicht übergangen werden.

GRÄBE äußerte sich gelegentlich einer Untersuchung des Alizarinblaus, welches nach BRUNK<sup>1</sup> durch Einwirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Alizarin und Nitroalizarin erhalten wird, dahin, daß nach seinen Untersuchungen das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend<sup>2</sup> wirke, sondern gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese veranlasse, die sich durch die Gleichung



ausdrücken lasse, und daß der Körper  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_4$  chinolin-artiger Natur sei. SKRAUP<sup>3</sup> sah sich dadurch veranlaßt, die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin auf Nitrobenzol zu untersuchen, welchem er Anilin zufügte, um dem freiwerdenden Sauerstoffe etwas leicht oxydierbares darzubieten, das zugleich seinerseits dabei in Chinolin übergehen konnte  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_7\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ , und kam auf diese Art nach der Gleichung  $2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  wirklich zum Chinolin. Man mischt 144 Teile Nitrobenzol mit 216 Teilen Anilin, 600 Teilen Glycerin (spec. Gew. 1,24) und 600 Teilen Vitriolöl.<sup>4</sup> Anfangs wird vorsichtig erhitzt, dann das Erhitzen noch einige Stunden am Kühler fortgesetzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das Nitrobenzol im Wasserdampfstrom abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge gegeben, und das hierdurch freigemachte Chinolin ebenfalls mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 70 % der Theorie.

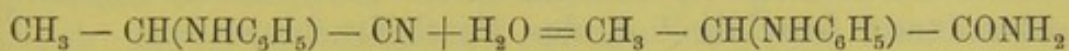
Da sich bei dieser Synthese Anilin und Nitrobenzol durch Homologe und Isologe ersetzen lassen, ist dadurch die Möglichkeit, die verschiedenartigsten Chinolinderivate zu gewinnen, geboten.

<sup>1</sup> B. 11. 522. — <sup>2</sup> B. 11. 1646. — <sup>3</sup> M. Ch. 2. 141.

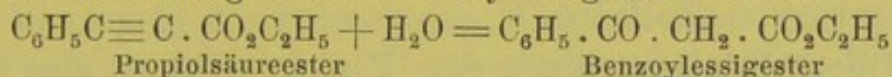
<sup>4</sup> Amerik. Pat. 241738.



Auch kann hier nicht das merkwürdige Verhalten mancher Körper übergangen werden beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure die Elemente des Wassers aufzunehmen, so gehen die Nitrile durch dieselbe in Amide über. TIEMANN und STEPHAN<sup>1</sup> trugen z. B.  $\alpha$ -Anilidopropionitril in Schwefelsäure ein, mit der Vorsicht, daß sich die Flüssigkeit nicht erheblich erwärmte. Nach genügendem Stehen verdünnten sie das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr ausfiel. Durch Ammoniak schieden sie darauf das entstandene Amid ab.



Und als BAEYER<sup>2</sup> Propiolsäureester in englischer Schwefelsäure löste und nach einigem Stehen die Flüssigkeit auf Eis goß, schied sich ein Öl ab, welches sich nach dem Reinigen als Benzoylessigester erwies.



Phenylacetylen, Paranitrophenylpropionsäure und Amidophenylacetylen verhielten sich gegen die konzentrierte Säure ebenso.<sup>3</sup>

Die Verwendung des **Zinks** als kondensierenden Mittels rührt von FRANKLAND und DUPPA<sup>4</sup> her. Sie hatten zuerst Zinkäthyl auf Oxalester wirken lassen, fanden aber dann, daß man dasselbe erreicht, wenn man Zink und Jodäthyl auf den Ester wirken läßt. So mischten sie 2 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. oxalsaurem Methyl und mit einem Überschuß von amalgamiertem, granuliertem Zink, erhitzen das Gemisch am Rückflusskühler, von dem eine Rohrleitung in Quecksilber tauchte (siehe Seite 15), 24 Stunden anfangs auf 70°, dann auf 100°.

<sup>1</sup> B. 15. 2035. — <sup>2</sup> B. 15. 2705.

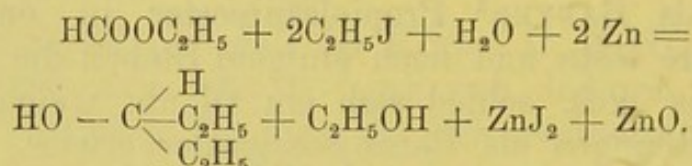
<sup>3</sup> Auch teilt FOSSEK (Monatsh. f. Chem. 4. 662) mit, daß kristallisierter Triisobutylaldehyd auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, nach Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmolzen, nach einstündigem Erhitzen wieder in die bei 63° siedende einfache Modifikation den Isobutylaldehyd zurückverwandelt ist.

<sup>4</sup> *Ann.* 133. 80.



und kamen so zum Dimethyloxalsäureester. Spätere<sup>1</sup> Untersuchungen zeigten, daß es besser für die Ausbeute ist, das Gemisch ohne Erwärmen etwa 4 Tage stehen zu lassen.

Das Verfahren ist allgemeiner Verwendung fähig. So erhielt SAYTZEFF,<sup>2</sup> als er auf 1 Mol. Ameisensäureäther einen Überschufs (4 Mol.) Äthyljodid und außer einer geringen Quantität Zinknatrium so viel trockenes, feinkörniges Zink, daß es die Flüssigkeit eben überragte, verwendete, nach Erwärmen am Rückflusskühler und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser den erwarteten sekundären Amylalkohol, das Diäthylcarbinol



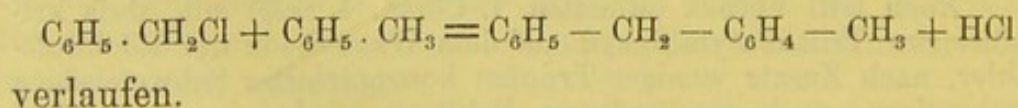
Durch Vermittelung des Zinks werden also bei diesen Reaktionen 2 Sauerstoffvalenzen der Carboxylgruppe durch 2 Alkylgruppen ersetzt.

HOFMANN'S<sup>3</sup> Untersuchungen ergeben, daß auch Jodallyl sich zu solchen Umsetzungen eignet.

DAIMLER<sup>4</sup> verwendet schwach amalgamiertes Zink.

KEGEL<sup>5</sup> empfiehlt bei der Darstellung von Naphtylketonen aus Naphtalin und Benzoylchlorid etwa das 1½fache der theoretischen Menge von Naphtalin zu nehmen, und, um die Einwirkung nicht zu heftig werden zu lassen, nur einen kleinen Zinkstreifen in die erhitzte Flüssigkeit eintauchen zu lassen. Es bilden sich bei der Reaktion zwei Ketone.

Als ZINCKE<sup>6</sup> 100 g Benzylchlorid und 72 g Toluol mit Zink kochte, bekam er 32 g Destillat und 90 g Rückstand. Die Reaktion war nach der Gleichung



<sup>1</sup> Ann. 135. 25. — <sup>2</sup> Ann. 175. 363. — <sup>3</sup> Ann. 201. 85.

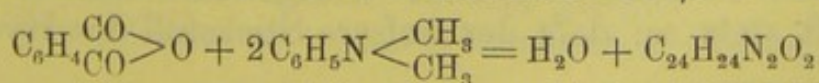
<sup>4</sup> Ann. 249. 174. — <sup>5</sup> Ann. 247. 180. — <sup>6</sup> Ann. 159. 373.



Auf die grofse Verwendbarkeit des **Zinkchlorid** bei Kondensationen hat O. FISCHER<sup>1</sup> zuerst hingewiesen, mit der Bemerkung, dafs seine Wirkung geradezu überraschend sei, und einigermafsen an die des Aluminiumchlorids erinnere.

Er verwendet das Chlorzink stets in feingepulverter Form und möglichst trocken, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von einer guten Beschaffenheit des Chlorzinks abhängt, namentlich mufs dasselbe frei sein von basisch kohlensaurem Zink, welches im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher Menge enthalten ist. Nach MERZ und MÜLLER<sup>2</sup> erhält man es, wenn man durch käufliches, fast immer oxychloridhaltiges, in einer Retorte eingeschmolzenes Chlorzink trockenen Chlorwasserstoff bis zum Überschufs leitet. Meist ist die Absorption nicht unerheblich. Den überschüssigen Chlorwasserstoff kann man durch trockenes Wasserstoffgas verdrängen.

FISCHER arbeitet z. B. folgender Art: Ein Molekül Phtalsäureanhydrit und zwei Moleküle Dimethylanilin werden nach und nach mit trockenem Chlorzink versetzt, dessen Menge zweckmäfsig ebenso viel beträgt, wie das angewandte Dimethylanilin. Die Reaktion beginnt schon auf dem Wasserbade. Man erwärmt nun unter sorgfältigem Umrühren einige Stunden auf diesem. Zur Beendigung der Reaktion wird hierauf im Ölbade noch etwa vier Stunden auf 120—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich dickbreiig und erstarrt beim Erkalten zu einem spröden harten Klumpen. Man löst ihn in heifser verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und versetzt in einem geräumigen Kolben mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge. Die Basen scheiden sich dabei als dunkles Öl oben ab, während das Chlorzink in Lösung bleibt. Durch einen kräftigen Dampfstrom bläst man alsdann alles nicht verbrauchte Dimethylanilin ab. Das gebildete Phtalein erstarrt hierauf beim Erkalten. Ausbeute ca. 50% der Theorie:



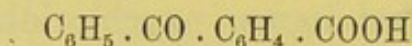
<sup>1</sup> Ann. 206. 86. — <sup>2</sup> B. 19. 2902.



Sollte ein Kondensationsprodukt wasserlöslich sein, so extrahiert man es mit Äther.

Für Chlorzinkschmelzen sollen sich kupferne Schalen sehr eignen.

Chlorzink kondensiert auch Säurechloride mit Anhydriten. DOEBNER<sup>1</sup> erhitzte Benzoësäureanhydrit mit Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben. Reaktion trat erst nach Zusatz von ein wenig Chlorzink ein, welche Zugabe einigemale wiederholt wurde. Nach acht Stunden rief das Chlorzink keine weitere Salzsäurebildung mehr hervor, und der Prozess wurde als beendet angesehen. Es hatte sich, wie erwartet, Benzoylbenzoësäure



gebildet.

LIEBMANN<sup>2</sup> erwärmte am Rückflusskühler 100 g Phenol in 80 g Isobutylalkohol gelöst mit 240 g Zinkchlorid, worauf, unter starker Wasserabspaltung, Reaktion eintritt. Nach dem Auftreten weißer Dämpfe, welche eine weitergehende Zersetzung ankündigten, ließ er erkalten, und löste die Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Das aufschwimmende Öl reinigte er durch Rektifikation und kam so zum Isobutylphenol  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . Ausbeute daran 105 g aus 100 g Phenol.

Nach HANTZSCH<sup>3</sup> entsteht ziemlich quantitativ  $\alpha$ -Naphthylmethyläther durch Erhitzen von ungefähr 3 Teilen Naphtylamin, ebenso viel Methylalkohol und 4 Teile Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200°.

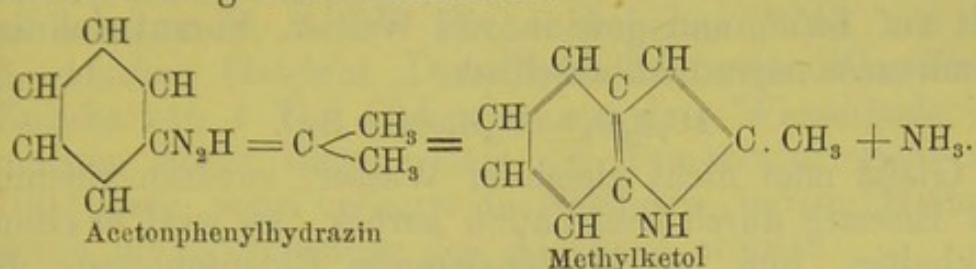
Die Eigenschaft des Chlorzinks, intramolekulare Kondensationen unter Ammoniakabspaltung zu bewirken, hat E. FISCHER<sup>4</sup> zur Synthese von Indolderivaten benutzt. Er fand, daß die Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden auf diesem Wege in Indolderivate, also Atomkomplexe mit ringförmig gebundenen Kohlenstoffatomen übergehen. Die Reaktion verläuft stets so, daß der äußere Stickstoff der Hydrazin-

<sup>1</sup> B. 14. 648. — <sup>2</sup> B. 14. 1842. — <sup>3</sup> B. 13. 1347.

<sup>4</sup> Ann. 236. 116.



gruppe als Ammoniak abgespalten wird, und die Reste zum Indolring zusammentreten:



Mischt man das Acetonphenylhydrazin<sup>1</sup> mit der vier- bis fünffachen Menge festen Chlorzinks und erhitzt in einem auf 170—180° erwärmten Bade, so tritt nach ein bis zwei Minuten die Reaktion ein, und ist in kurzer Zeit beendet; dabei schmilzt die Masse und färbt sich dunkel. Wird dieselbe nach dem Erkalten zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destilliert, so geht das Methylketol als fast farbloses, rasch erstarrendes Öl in die Vorlage. Die Ausbeute beträgt mehr als 60% der Theorie.

Dafs der Zusatz von Chlorzink die Acetylierung durch Essigsäureanhydrit sehr erleichtert, ist bereits auf S. 46 erwähnt worden. Hier mag noch hinzugefügt werden, dafs, wenn man Glycerin mit dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrit und einem kleinen Stückchen Chlorzink zusammenbringt, die Einwirkung explosionsartig heftig wird.<sup>2</sup> Als ERWIG und KÖNIGS<sup>3</sup> ein Stückchen Chlorzink in 20—22 ccm Essigsäureanhydrit lösten, und der fast kochend heißen Lösung 5 g Dextrose zufügten, erhielten sie die Pentacetylverbindung des Traubenzuckers in einer Ausbeute von etwa 60%. Liessen sie die Lösung bei Wasserbadtemperatur wirken, und kochten nach einer halben Stunde eine kurze Zeit, so hatte sich Oktacetyldiglykose gebildet.

Auch gelöstes Zinkchlorid vermag kondensierend zu wirken, wenn auch im allgemeinen die Ausbeuten nach der Schmelzmethode bessere zu sein pflegen.

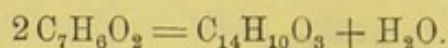
So löste BOURQUIN<sup>4</sup> drei Gewichtsteile Chlorzink in

<sup>1</sup> D. R. P. 38784. — <sup>2</sup> B. 12. 2059. — <sup>3</sup> B. 22. 1465.

<sup>4</sup> B. 17. 502.



zwei Gewichtsteilen käuflichem Eisessig in der Wärme, gab zur Schmelze ein Teil Salicylaldehyd, erhitzte kurze Zeit auf 145°, und goß in viel Wasser, worauf sich das Kondensationsprodukt abschied

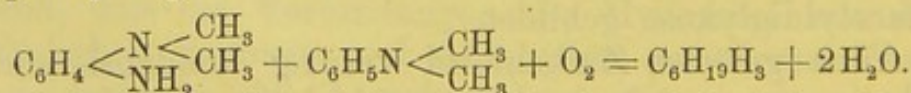


Gießt man nicht gleich in Wasser, sondern gewinnt den Eisessig durch Destillation zurück, so wird er chlorzinkhaltig, und hat kondensierende Eigenschaften, die dem reinen Material nicht zukommen.<sup>1</sup>

FRIEDLÄNDER und WEINBERG<sup>2</sup> erwärmten Amidozimmtsäureäther mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80—90°, und erhielten beim Übertreiben der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf das Äthylcarbostyryl (Äthoxychinolin).

Dafs sich die Kondensationsmittel nicht etwa unter einander vertreten können, geht genauer aus den Untersuchungen VARENNES<sup>3</sup> hervor. Er erhielt z. B. durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton kein Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen von 180 g Aceton mit 300 g Schwefelsäure, die eine Stunde miteinander erwärmt waren, durch Abblasen mit Wasserdampf 40 g unreines Mesitylen übergetrieben wurden.

BINDSCHEDLER<sup>4</sup> verband mit der Kondensation zugleich die Oxydation. Er behandelte ein Molekül Dimethylparaphenylendiamin mit einem Molekül Dimethylanilin in wässriger, Zinkchlorid haltender Lösung, bei etwa 30° mit soviel Kaliumbichromat, dafs zwei Atome Sauerstoff abgegeben werden können, nach wenigen Minuten scheiden sich kupferglänzende analysenreine Kristalle von „Dimethylphenylengrün“ ab



Die angewandte Temperatur kann für die Kondensation mit Chlorzink von grosser Wichtigkeit sein.

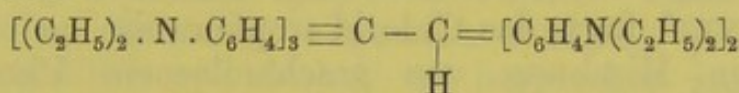
<sup>1</sup> WITT. B. 21. 726. — <sup>2</sup> B. 15. 2103.

<sup>3</sup> Bull. soc. chim. 40. 266. — <sup>4</sup> B. 16. 865.



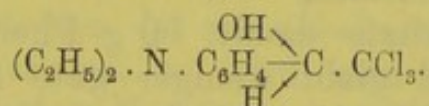
Namentlich, wenn Nitrokörper als Ausgangsmaterial dienen, muß man sie niedrig halten. FISCHER und SCHMIDT<sup>1</sup> erhitzten z. B. 1 Teil Orthonitrobenzaldehyd mit dem 3—4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählicher Zugabe von 1 Teil Chlorzink auf dem Wasserbade, und mußten Sorge tragen, daß die Temperatur nicht über 100° stieg, sonst verharzt die Schmelze, indem Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt.

BOESSNEK<sup>2</sup> giebt folgendes an. Läßt man 20 Teile Chloralhydrat, 50 Teil Diäthylanilin und 10 Teile Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur aufeinander wirken, so färbt sich die Masse bald blaugrün, und wird nach fünf Stunden zäh. Man löst in verdünnter Schwefelsäure und fällt durch Ammoniak im Überschuss einen Körper von der Konstitution



aus.

Löst man aber 20 g Chloralhydrat in 60 g Diäthylanilin und trägt in die Mischung unter Umrühren 10 g Zinkchlorid, nimmt nach zweitägigem Stehen bei 40° die Masse mit Salzsäure auf und löst das auf Ammoniakzugabe ausfallende Zinkoxydhydrat durch überschüssiges Ammoniak wieder auf, so kann man mit Äther Diäthylamidophenyl-oxytrichloräthan ausschütteln



CALM<sup>3</sup> erhielt bei Anwendung von Chlorcalcium oder besser eines Gemisches von Chlorcalcium mit Chlorzink ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeuten gingen bis zu 90% der Theorie. Er erhitzte z. B. 1 Molekül Hydrochinon mit 4 Molekülen Anilin, 3—4 Molekülen Chlorcalcium und 1/2 Molekül Chlorzink auf 200—210° im Einschlußrohr und erhielt Diphenyl-*p*-Phenylendiamin. Doch wird man nach andern Methoden ebenso gute Ausbeuten in offenen Gefäßen erzielen können.

<sup>1</sup> B. 17. 1889. — <sup>2</sup> B. 19. 367. — <sup>3</sup> B. 16. 2786.

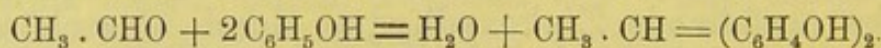


Mittelst Zinkstaubs kondensierte ZINCKE<sup>1</sup> Benzoylchlorid und Benzol zum Diphenylmethan  $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$ . Auch PAAL<sup>2</sup> hat mit demselben Kondensationen ausgeführt.

BAEYER<sup>3</sup> fand für Darstellung der Phtaleine das Zinntetrachlorid am geeignetsten. Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid auf  $120^0$  während fünf Stunden, so erhält man eine braunrote Schmelze. Diese wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand wird in kohlensaurem Natrium gelöst, die Lösung vom Zinnniederschlag abfiltriert, und durch Salzsäure gefällt. Man erhält so das Phtalein in beinahe reinem Zustande.

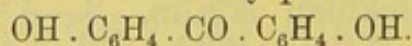
GRAEBE<sup>4</sup> kondensierte in derselben Art 15 g Diphenylketonkarbonsäure, 20 g Phenol mit 25 g Zinnchlorid. Die Ausbeute an Kondensationsprodukt betrug 20—22 g.

FABINYI<sup>5</sup> fügte das Chlorid tropfenweise zu einer kalt gehaltenen Mischung von geschmolzenem Phenol und Paraldehyd, bis nach halbstündigem Stehen noch Dämpfe von Zinnchlorid am Produkt bemerkbar waren. Nachdem er dieses mit Wasser gut gewaschen, kam er durch Destillation desselben im luftverdünnten Raum zum Diphenoläthan



STEINER<sup>6</sup> empfiehlt die Verdünnung des Zinntetrachlorids mit Chloroform.

MICHAEL<sup>7</sup> erhitzte damit 50 g Phenol und Salicylsäure (Zinnchlorid giebt weniger gute Ausbeuten) vierzehn Stunden auf  $115-120^0$  und dann noch einige Stunden auf  $125^0$ . Die Schmelze wurde durch Wasserdampf vom Phenol befreit, und mit einem großen Überschuß von Natriumkarbonatlösung gekocht. Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure Salicylphenol



Leitet man Körper irgend welcher Art durch glühende Röhren, so treten, wie zu erwarten, Umsetzungen aller

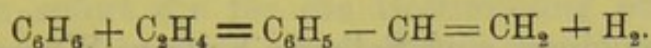
<sup>1</sup> *Ann.* 159. 374. — <sup>2</sup> *B.* 17. 909. — <sup>3</sup> *Ann.* 202. 68.

<sup>4</sup> *Ann.* 247. 286. — <sup>5</sup> *B.* 11. 283. — <sup>6</sup> *B.* 11. 286.

<sup>7</sup> *B.* 16. 2298.



Art ein (siehe S. 28). Vielfach bestehen dieselben in Kondensationserscheinungen, und namentlich Kohlenwasserstoffe pflegen unter Austritt von  $H_2$  gern sich zu kondensieren. So liefern Benzol und Äthylen<sup>1</sup> Styrol



## Darstellung von Salzen.

Die Gewinnung von Salzen aus Säuren oder Basen kann in so mannigfacher Weise erfolgen, daß es unmöglich ist, eine auch nur annähernd vollständige Zusammenstellung der Methoden liefern zu wollen. Dazu kommt, daß ein Teil derselben allgemein bekannt, ja geradezu selbstverständlich und deshalb zu besprechen unnötig ist.

Alle wasserunlöslichen **Säuren** lassen sich natürlich durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge (oder Ammoniak) in Lösung bringen. In starker Kali- oder Natronlauge sind aber viele solche Salze schwerlöslich. Hat man Säuren als solche in Wasser gelöst, so wird man sie mittelst Alkalien in die entsprechenden Salze überführen können. Kennt man ihre Menge, so kann man durch Zugabe der theoretisch nötigen Quantität direkt auf neutrales Salz hinarbeiten, ist sie unbekannt, und treibt die Säure Kohlensäure aus, so wird man durch Zusatz von in Wasser unlöslichen Karbonaten und Durchschütteln zu neutralen Lösungen kommen. Als solche Karbonate dienen häufig Bariumkarbonat, Calciumkarbonat, aber ebensogut werden auch Bleikarbonat, Silberkarbonat etc. in Anwendung gebracht. Löst die Säure Oxyde, so kann auch Bleioxyd, feuchtes Silberoxyd etc. verwendet werden.

Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat eignen sich weniger für den Zweck, da, wenn man nicht mit titrierten Lösungen arbeitet, es schwer ist, genau den Sättigungspunkt zu treffen.

<sup>1</sup> Z. Ch. 1866. 709.



Das Verhalten der Lösungen gegen Lackmus etc. kann nicht immer ausschlaggebend sein, ja OST<sup>1</sup> fand geradezu, daß die sauren Salze der Pyromekonsäure von der Formel  $C_5H_3O_2 \cdot OM + C_5H_3O_2 \cdot OH$  alkalisch reagieren.

Im allgemeinen sind Salze in heißem Wasser bekanntlich leichter löslich, als in kaltem. Die merkwürdigste Ausnahme ist wohl, wie JACOBSEN<sup>2</sup> gefunden hat, das xylidinsäure Zink. Bei 0° lösen 100 Teile Wasser fast 36 Teile, bei 100° nur 0,735 Teile, bei 130° fast genau 0,5 Teile des Salzes.

Kristallwasserbestimmungen erfolgen im allgemeinen durch Erwärmen des betreffenden Salzes bis zum Austreiben dieses im Trockenschrank oder im luftverdünnten Raume. In letzterem, wenn angänglich, auch bei gewöhnlicher Temperatur.

JACOBSEN<sup>3</sup> bestimmt den Kristallwassergehalt von Säuren durch Titration mit Normalnatronlauge.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen ist nach LIMPRICHT<sup>4</sup> in vielen Fällen sehr geeignet, über die Identität oder Verschiedenheit namentlich isomerer Verbindungen sich ein Urteil zu bilden. Bei Salzen z. B., bei denen also Schmelzpunkts- oder Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind, bei welchen sehr oft die Kristallform nicht so ausgebildet ist, daß sie mit Leichtigkeit sicher erkannt werden kann, und bei welchen auch der Kristallwassergehalt ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung ihrer Löslichkeit ein nicht genug zu schätzendes Kriterium.

Nach V. MEYER<sup>5</sup> werden auf ihre Löslichkeit zu prüfende Substanzen in 50—60 ccm fassenden Reagenzgläsern in heißem Wasser gelöst, sobald Lösung erfolgt ist, die Reagenzröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben der Inhalt der Röhren so lange heftig umgerührt, bis derselbe die Temperatur des umgebenden Wassers

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 127. 183. — <sup>2</sup> *B.* 10. 859. — <sup>3</sup> *B.* 15. 1854.

<sup>4</sup> *B.* 8. 350. — <sup>5</sup> *B.* 8. 999.



angenommen hat. Man läßt nun das Ganze zwei Stunden stehen, notiert die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der Reagenzröhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtriert dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch ein trockenes Faltenfilter in mit dem Deckel gewogene Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfrückstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge der in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Will man die Löslichkeit für heiß gesättigte Lösungen bestimmen, so filtriert man die kochend heiß gesättigte Flüssigkeit durch ein in einen erwärmten Trichter gebrachtes aschefreies Faltenfilter in ein vorher für sich und mit einem gut passenden Stopfen versehenes genau gewogenes Kochfläschchen. Nach 3 bis 4 Stunden lüftet man den Verschuß, um etwaige Luftverdünnung auszugleichen, und wägt nun Flasche samt Inhalt. Hierauf wird die Lösung erst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschranke bis zum schließlich konstant werden des Gewicht eingedampft und getrocknet. Durch abermaliges Wägen erfährt man die Menge des in der kochenden Flüssigkeit gelöst gewesenen wasserfreien Salzes.

Zur Bestimmung des Gehalts an gelöster Substanz bei andern Temperaturen übergießt man das Salz mit einer bei der gewünschten Temperatur unzureichenden Menge des Lösungsmittels. Hierauf stellt man das Ganze in ein auf dem gewünschten Grad gehaltenes Bad und schüttelt während mehrerer Stunden öfters häufig um. Das weitere Verfahren entspricht dann dem für gesättigte Lösungen.

Häufig läßt sich auch der Wassergehalt der Salze aus der Elementaranalyse berechnen, was namentlich dann in Frage kommt, wenn Salze, bevor die Gewichtskonstanz des Rückstandes erzielt ist, sich zersetzen.

Viele wasserlösliche Salze sind in Alkohol unlöslich und können durch Eingießen ihrer Lösung in einen Überschufs von diesem abgeschieden werden. Der um-



gekehrte Fall ist recht selten, doch erwähnt HEMILIAN,<sup>1</sup> daß das Bariumsalz der Methyltriphenylmetankarbonsäure in Wasser fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in kochendem 70%igem Alkohol löst und daraus kristallisiert erhalten werden kann, auch STRECKER<sup>2</sup> beobachtete schon, daß cholsaures Barium in Alkohol leichter als in Wasser löslich ist.

Alkohollösliche Salze pflegen durch Äther resp. Petroläther gefällt zu werden. Namentlich organische Salze der Schwermetalle pflegen kaum in diesen löslich zu sein, doch fand GUSSEW<sup>3</sup> bereits in den dreißiger Jahren, daß ölsaures Blei sich leicht in Äther löst. Solche Salze eignen sich dann meist ausgezeichnet zu Trennungen.

Die wasser-, alkohol-, äther- etc. löslichen **Basen** kann man durch Säurezusatz (Kohlensäure reagiert aber mit den meisten nicht) in die entsprechenden neutralen und bezw. sauren Salze überführen. So erhielt BERNTHSEN<sup>4</sup> das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins, indem er zu dessen ätherischer Lösung vorsichtig die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure setzte. Das neutrale Salz fiel sofort aus, während überschüssige Säure zur Entstehung des schlecht kristallisierenden sauren Salzes Veranlassung giebt.

Wasserlösliche Salze werden auch hier häufig durch Alkohol u. s. w. gefällt. Salzsäure Salze stellt man auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Basen dar, aus der sie sich dann meist direkt ausscheiden. Viele salzsäure Salze sind aber auch in starker wässriger Salzsäure unlöslich und können deshalb aus wässriger Lösung durch fortgesetztes Einleiten von salzsäurem Gas gewonnen werden, oder fallen, wenn man ihre mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösungen im Wasserbade eindampft, mit zunehmender Konzentration derselben allmählich aus.

Manche organische Säuren liefern nach Art der Kohlensäure mit schwachen Basen keine Salze. ALTMANN<sup>5</sup> suchte

<sup>1</sup> B. 16. 2364. — <sup>2</sup> Ann. 67. 4. — <sup>3</sup> Ann. 35. 197.

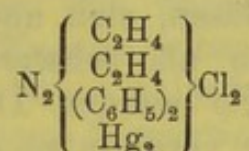
<sup>4</sup> B. 16. 2235. — <sup>5</sup> Inauguraldissert. Neisse 1874.



sich in dem Falle so zu helfen, daß er z. B. die Zuckersäure in ihr Kaliumsalz überführte und dieses, um die Zersetzungsprodukte des zuckersauren Anilins kennen zu lernen, alsdann mit der theoretischen Menge salzsauren Anilins mischte und destillierte.

Viel dargestellt werden **Oxalate** und **Pikrate** der Basen, weil sie meist schwerlöslich sind, resp. gut kristallisieren.

Viele organische Basen und auch Alkaloïde<sup>1</sup> verbinden sich mit den Salzen schwerer Metalle zu in Wasser meist so gut wie unlöslichen Körpern. Schon HOFMANN<sup>2</sup> fand, daß Kyanol (heute Anilin) in einer Auflösung von Kupfersulfat eine grüne kristallinische Fällung  $(C_6H_5NH_2)_2CuSO_4$  giebt. SCHIFF<sup>3</sup> stellte ein Doppelsalz des Äthylidenanilins mit Quecksilberchlorid



dar. In Wasser pflegen solche Verbindungen unlöslich zu sein, können aber meist aus Alkohol, dem bezw. ein wenig Salzsäure zugesetzt wird, umkristallisiert werden. Neuerdings<sup>4</sup> hat LACHOWICZ gefunden, daß Silbernitrat unter allen Salzen die größte Verbindungsfähigkeit mit Basen besitzt. Er bezeichnet dieses Verhalten als die saure Restenergie anorganischer Salze.

Alle organischen stickstoffhaltigen Basen und Alkaloïde werden, wie SONNENSCHNEIN<sup>5</sup> gefunden hat, durch **Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung** gefällt. Das Reagenz wird so dargestellt, daß man molybdänsaures Ammon mit Natriumphosphat fällt, den wohl ausgewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung auflöst, zur Trockne dampft und zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks glüht. Ist hierbei die Molybdänsäure teilweise reduziert worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wieder-

<sup>1</sup> *M. Ch.* 9. 511. — <sup>2</sup> *Ann.* 47. 56. — <sup>3</sup> *Ann. Suppl.* 3. 348.

<sup>4</sup> *M. Ch.* 10. 884. — <sup>5</sup> *Ann.* 104. 45.



holt. Nun wird die erhaltene trockene Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion zugefügt und dann mit so viel Wasser vermischt, daß aus 1 Teil der trockenen Salzmasse 10 Teile Lösung entstehen. Setzt man zu dieser goldgelben Flüssigkeit Ammoniakbasen, irgend ein Alkaloïd oder ein Salz derselben, so entsteht sofort ein Niederschlag. Alkalische und kohlen saure Erden zersetzen diesen bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsauren Erdsalzes und Abscheidung der Base. Am besten bedient man sich des Bariumkarbonats.

Andre Reagentien, die, kompliziert zusammengesetzt, ähnlich, aber nicht so sicher wirken, sollen nicht aufgezählt werden.

FISCHER<sup>1</sup> hat jedoch gefunden, daß viele, wenn auch durchaus nicht alle Basen, sich auch als saure ferrocyanwasserstoffsäure Salze als schwerlösliche Verbindungen abscheiden lassen. So werden Dimethyl- und Diäthylanilin selbst aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt, Anilin selbst nur aus konzentrierten. Durch Alkalien werden die in Wasser suspendierten Salze augenblicklich wieder zersetzt und die Basen abgeschieden.

Die Methode kann sehr verwendbar sein, um Basen von den sie begleitenden Harzen in bequemer Weise zu trennen, oder um die letzten Reste im Wasser ziemlich schwer löslicher Basen zu gewinnen.<sup>2</sup>

Nach WURSTER und ROSER<sup>3</sup> sind die von ihnen in den Kreis der Untersuchung gezogenen ferricyanwasserstoffsäuren Salze leichter als die ferrocyanwasserstoffsäuren löslich, erstere sind bald saure bald neutrale, letztere stets saure Salze. Kristallwassergehaltsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden.

Viele Salze haben die Eigenschaft mit andern Salzen Doppelsalze zu bilden, welche in Folge ihrer Schwer- oder Unlöslichkeit sich abscheiden.

<sup>1</sup> *Ann.* 190. 184. — <sup>2</sup> *B.* 16. 714. — <sup>3</sup> *B.* 12. 1827.



Doppelverbindungen mit den Salzen der edlen Metalle wie Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid waren lange bekannt, das erste Chlorzinkdoppelsalz hat PETTENKOFER<sup>1</sup> dargestellt, und seitdem sind die Chloride wohl ziemlich von allen Metallen zur **Doppelsalzgewinnung** verwendet worden. Die wichtigsten von ihnen sollen bei den einzelnen Metallen erwähnt werden. Man erhält sie im allgemeinen so, daß man zu den Lösungen der salzsäuren Salze der Basen die Chloride der Metalle zusetzt. Wenn nötig und wenn möglich reinigt man sie durch Umkristallisieren.

Es kommen übrigens zwischen denselben Substanzen Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung vor, die dann von der Menge des einen der angewandten Materialien abhängt.

Will man Säuren aus Salzen abscheiden, so geschieht dies durch Zugabe einer Mineralsäure, durch welche die organische Säure unlöslich ausfällt oder worauf sie nunmehr mit einem Extraktionsmittel ausgeschüttelt werden kann.

Sind die abgeschiedenen Säuren in Wasser lösliche Flüssigkeiten, bezw. Flüssigkeiten, welche Wasser lösen, so schlägt man, um sie wasserfrei zu erhalten, wenn sie unzersetzt destillierbar sind, einen andern Weg ein, man zerlegt nämlich geeignete Salze derselben mit trockenem gasförmigen Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff. Mit ersterem gewinnt man z. B. wasserfreie Ameisensäure aus trockenem Bleiformiat, und nach letzterem Verfahren stellte WALLACH<sup>2</sup> in der Art die Bichloressigsäure dar, daß er deren trockenes Kaliumsalz in eine lange Verbrennungsröhre brachte, den Ofen schräg stellte und das Rohr auf der einen Seite mit einem Salzsäureentwicklungsapparat, auf der andern mit einer Kühlvorrichtung verband. Läßt man dann gasförmige Salzsäure über das dichloressigsäure Salz streichen, so wird das Gas lebhaft absorbiert. Sobald aus dem Kühler Salzsäure entweicht, erwärmt man die Röhre nach und nach und destilliert

<sup>1</sup> Ann. 52. 97. — <sup>2</sup> B. 9. 1213.



die Bichloressigsäure in einem langsamen Salzsäurestrom ab. Ausbeute fast quantitativ.

Basen werden aus ihren Salzen durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeschieden, hierbei fallen manche ölig aus, die dem Festwerden einen hartnäckigen Widerstand entgegensetzen; in solchem Falle mischt man, wenn die Base unzersetzt flüchtig ist, das Salz mit Natriumkarbonat, und destilliert aus einer Retorte, worauf die wasserfrei übergehende Base alsbald in der Vorlage erstarrt. So hat man z. B. mit dem *m*- und *p*-Phenylendiamin zu verfahren.

Will man Säuren durch doppelte Umsetzung in unlösliche Salze überführen, so geht man am besten von essigsauerm Barium, essigsauerm Magnesium etc. aus, weil solche Niederschläge in verdünnter Essigsäure weit weniger löslich zu sein pflegen, als in Salzsäure oder Salpetersäure, die man z. B. durch Silbernitrat in die Lösung bringt. Zur Vermeidung der freien Säuren überhaupt setzt man statt der freien organischen Säuren deren Natrium oder Kaliumsalze mit den zu verwendenden Reagentien um.

Befindet sich in einer Lösung ein Gemisch von Säuren oder von Basen, so wird man diese durch fraktionierte Fällung unter sich trennen können. Denn aus einem Gemisch von Natriumsalzen verschiedener Säuren z. B. wird ein zur Gesamtabcheidung ungenügender Zusatz von Mineralsäure natürlich zuerst die schwächsten Säuren frei machen u. s. w.

Nun noch einige Specialbemerkungen über gewisse Arten von Salzen nebst der gewichtsanalytischen Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle.

Neutrale **Ammoniaksalze** erhält man, wenn man die betreffende Säure in überschüssigem Ammoniak löst und die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten läßt.

In **Bleisalzen** bestimmt man das Blei durch Abrauchen derselben mit Schwefelsäure als  $\text{PbSO}_4$ .

In **Bariumsalzen** bestimmt man das Barium als  $\text{BaSO}_4$ .



BERTHELOT<sup>1</sup> empfiehlt folgende Art der Überführung von Kalium- in lösliche Bariumsalze. Man fällt die Kaliumsalzlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, giebt zum Filtrat einen Überschufs von Bariumkarbonat und filtriert nochmals. Oder man fügt zur Kaliumsalzlösung die theoretische Menge Normalschwefelsäure, und setzt die etwa 10 fache Menge an absolutem Alkohol zu, worauf das Kaliumsulfat ausfällt. Die Lösung der freien Säure wird nunmehr direkt mit Bariumkarbonat behandelt oder vorher der Alkohol abdestilliert.

In **Calciumsalzen** bestimmt man das Calcium als  $\text{CaSO}_4$ .

Die Calciumverbindungen der Phenole erhält man nach NIEDERHÄUSERN<sup>2</sup> so, daß man das jeweiligen benutzte Phenol in geringem Überschufs und zwar in Äther gelöst auf feingepulverten gelöschten Kalk einwirken läßt. Die Mischung bleibt 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, dann wird der Äther abdestilliert und hierauf die so erhaltene breiige Substanz in Schalen unter Umrühren zur völligen Trockene gedampft. Die dann erhaltene körnige Substanz löst sich in Wasser nahezu völlig auf.

**Cadmiumsalze** pflegen gut zu kristallisieren. Man bestimmt das Metall in ihnen als  $\text{CdO}$ .

**Golddoppelsalze**, und es kommen fast ausschließlich Doppelsalze in Betracht, sind stets nach der Formel  $\text{B} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$  zusammengesetzt, es kommt also ein Molekül salzsaure Base auf ein Molekül Goldchlorid. Das Gold bestimmt man durch Glühen als solches.

Will man aber nebenbei noch das Chlor bestimmen, so verfährt man nach SCHEIBLER<sup>3</sup> so, daß man eine abgewogene Quantität des Goldsalzes (resp. Platinsalzes) in Wasser löst, oder bei schwerlöslichen Verbindungen nur darin suspendiert und mit Magnesiumband in Berührung bringt, wodurch das Gold (Platin) in metallischem Zustande unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man operiert in der Kälte oder bei schwerlöslichen Substanzen auf dem Wasserbade, auch kann man die Flüssigkeit an-

<sup>1</sup> Cr. 109. 227. — <sup>2</sup> B. 15. 1120. — <sup>3</sup> B. 2. 295.



säuern. Die mittelst Magnesium abgeschiedenen Metalle lassen sich durch Dekantation durch ein Filter auswaschen. Ist dies geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche zur Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann nochmals mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiahydrat zu beseitigen.

**Kaliumsalze** werden im allgemeinen aus den Säuren durch Kaliumhydroxyd oder -Karbonat erhalten. Von den Salzen der Schwermetalle kommt man durch Umsetzung mit dem letzteren zu ihnen.

Hat man Chlorkalium von einem organisch sauren Kaliumsalz zu trennen und will dies durch Alkohol bewirken, so muß man nach BARTH und SCHMIDT<sup>1</sup> fast absoluten nehmen, da sonst zu viel Chlorkalium mit in Lösung geht. Ist aber das organische Salz im absoluten Alkohol gar zu schwerlöslich, so ist es am besten, in wässriger Lösung zuerst das Chlorkalium mit Silbersulfat in Kaliumsulfat überzuführen, welches schon in 70 %igem Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Das Kalium wird stets als  $K_2SO_4$ , welches durch Abrauchen der Salze mit Schwefelsäure erhalten wird, gewogen.

In **Kobaltsalzen** bestimmt man das Metall als solches, da seine Oxyde beim Glühen im Wasserstoffstrom in dieses übergehen.

In **Kupfersalzen** bestimmt man das Kupfer als  $Cu_2S$ , wie es durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhalten wird.<sup>2</sup> Aus Bariumsalzen erhält man sie mit Hilfe von Kupfersulfat.

Es kommen auch organische Kupferverbindungen vor, welche etwas flüchtig sind und deshalb weder für sich noch im Sauerstoffstrom geglüht werden können, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Nach WALKER<sup>3</sup> verfährt man alsdann so, daß man die Kupferverbindung im

<sup>1</sup> B. 12. 1262.

<sup>2</sup> Die Brauchbarkeit dieser altbewährten Methode wird von UHL ganz neuerdings B. 23. 2153 bestritten.

<sup>3</sup> B. 22. 3246.



ROSESchen Tiegel zuerst gelinde im Schwefelwasserstrom erwärmt, bis die organische Substanz verflüchtigt ist, und hierauf die Analyse im Wasserstoffstrom beendet.

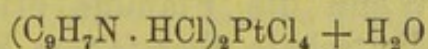
**Magnesiumsalze** glüht man und wägt den Rückstand als  $MgO$ .

**Mangansalze** analysiert man so, daß man sie nach dem Verglühen nochmals mit salpetersaurem Ammoniak glüht, worauf der Rückstand aus  $Mn_2O_3$  besteht.

Das Natrium in den **Natriumsalzen** wird als  $Na_2SO_4$  bestimmt.

**Nickelsalze** hinterlassen nach dem Glühen  $NiO$ .

Die **Platindoppelsalze** sind wohl die am meisten von allen Salzen dargestellten. Man erhält sie durch Zugabe einer Platinchloridlösung zur Lösung der salzsauren Base in Wasser oder Alkohol. Sie fallen meist kristallinisch aus oder gehen doch sehr rasch in diesen Zustand über; so erwähnt z. B. NIETZKI,<sup>1</sup> daß, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats des Phenosafranins mit Platinchlorid versetzt, ein roter käsiger Niederschlag ausfällt, der sich nach wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelt. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie dem Platinsalmiak  $PtCl_4 + 2NH_3 \cdot HCl$ , in dem das Ammoniak durch die betreffende Basis vertreten ist. Derartige Doppelsalze mit Kristallwassergehalt sind außerordentlich selten. BAEYER<sup>2</sup> hat ein solches aufgefunden, indem das Platindoppelsalz des Chinolins mit einem Molekül Kristallwasser



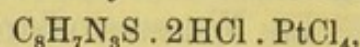
ausfällt, er erwähnt zugleich, daß das Platinsalz des synthetischen Pikolins ohne nachweisbaren Grund bald mit bald ohne Kristallwasser kristallisiert.

Platindoppelsalze von abweichender Formel sind nur wenige bekannt. So hat HOFMANN,<sup>3</sup> als er das Amidin des *o*-Amidophenylmercaptans mit konzentrierter Salzsäure behandelte und das so gebildete salzsaure Salz, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergoss, ein nadelförmiges Platinsalz erhalten, das zu seiner Reinigung mit konzen-

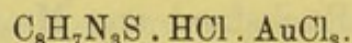
<sup>1</sup> B. 16. 467. — <sup>2</sup> B. 12. 1322. — <sup>3</sup> B. 20. 2253.



trierter Salzsäure ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen ergab sich aus der Analyse die Formel



es hat sich also nur 1 Molekül Amidin mit 2 Molekülen Salzsäure verbunden. Das ebenfalls dargestellte Gold-doppelsalz der Verbindung zeigte aber die erwartete Zusammensetzung



Den Platingehalt der Salze erfährt man aus dem Glührückstande. In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist aber eine Bestimmung des Chlors in denselben unerlässlich. Nach WALLACH<sup>1</sup> verfährt man dazu so. Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen, mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von  $\frac{1}{2}$  bis 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen, und der überschüssige Alkohol wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Kristallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt und durch vorsichtiges Nähern der Flamme der Alkohol in derselben angezündet. Es brennen nun der Alkohol und das Alkoholat ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Verspritzen ab, wenn das Alkoholat frisch aus absolutem Alkohol bereitet war. Das Platinsalz wird völlig zerlegt unter Abscheidung von metallischem Platin, während sich alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird noch kurze Zeit die Schale über freiem Feuer erhitzt, und nach dem Erkalten der Schaleninhalt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Pt, NaCl, C in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Platin und der Kohlenstoff werden in die Platinschale zurückgebracht und das Platin als Glührückstand bestimmt. Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die des Platins lassen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältnis

<sup>1</sup> B. 14. 753.



von Platin zu Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen.

**Silbersalze** stellt man nach den allgemeinen Methoden dar. In manchen Fällen verwendet man das Silbernitrat besser in alkoholischer Lösung, es löst sich in 4 Teilen kochendem Alkohol.<sup>1</sup> Auch Silbersulfat ist für viele Umsetzungen sehr geeignet, löst sich aber erst in 87 Teilen Wassers. Silbersalze fallen fast stets neutral und wasserfrei aus und sind deshalb zur Bestimmung der Wertigkeit von Säuren u. s. w. sehr verwendbar.

Nach KÖNIGS und KÖRNER<sup>2</sup> läßt sich die Destillation von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil anwenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure abzuspalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksalze mit Basen den Vorzug verdienen, wenn außer der Carboxylgruppe noch stark saure Hydroxyle wie bei den aromatischen Oxy Säuren z. B. vorhanden sind(?). Als sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten fand Verkohlung statt, als sie aber 5 g des Silbersalzes  $(C_9H_5OH)N \cdot CO_2Ag$  im Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom erhitzen, bekamen sie unter geringer Verkohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin.

Wenn auch selten, sind außer neutralen auch saure Silbersalze beobachtet, so von THATE<sup>3</sup> das neutrale  $C_{16}H_{12}N_2O_7Ag_2$  und das saure  $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$  azoxyorthophenoxylessigsäure Silber. Merkwürdig und abnorm zusammengesetzt ist nach JEANRENAUD<sup>4</sup> ein Silbersalz der Tetrahydrodioxyterephthalsäure nämlich  $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2H_4 + 2H_2O$ , und CLAUS und KOHLSTOCK<sup>5</sup> erhielten neben dem Amarinsilber  $C_{21}H_{17}N_2Ag$  auch das Diamarinsilbernitrat  $(C_{21}H_{18}N_2)_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$  in großen Kristallwasser haltigen Kristallen, als sie eine alkoholisch wässrige Lösung von Amarin und Silbernitrat einige Wochen stehen ließen.

<sup>1</sup> GMELIN, Handbuch. 3. 624. — <sup>2</sup> B. 16. 2153.

<sup>3</sup> J. pr. Ch. 137. 157. — <sup>4</sup> B. 22. 1281. — <sup>5</sup> B. 18. 1849.



Das beim Glühen organischer Silbersalze hinterbleibende Metall ist oft kohlehaltig.

In **Strontiumsalzen** wird das Strontium als  $\text{SrSO}_4$  bestimmt.

Das **Zink** wird als  $\text{ZnO}$  gewogen. Seine Doppelsalze mögen manchmal in der Art, wie es HEINTZ bei der Äthylmilchsäure gelungen, zur Reinigung von Säuren dienen können. Die Salze dieser Säure kristallisieren wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nämlich kaum oder sehr schwer; als H.<sup>1</sup> aber den Vorrat an unreiner freier Säure in zwei Teile teilte, die eine Hälfte mit Kalk, die andre mit Zinkoxyd sättigte und die Lösungen zusammengab, fiel sogleich ein Teil des Doppelsalzes aus, während er den Rest durch Verdunsten der Mutterlauge erhielt. Das eventuell umkristallisierte Salz befreite er durch Schwefelwasserstoff vom Zink, durch eine genau gewogene Menge Oxalsäure vom Kalk, und kam so zu reiner Äthylmilchsäure, die auf anderm Wege aus dem Ausgangsmaterial abzuscheiden nicht mehr möglich gewesen war.

**Zinnchlorürdoppelsalze** kommen häufig vor, indem sie aus Reduktionsgemischen mit Zinn und Salzsäure auskristallisieren.

Nach HOFMANN<sup>2</sup> dürfte das **Zinntetrachlorid** bei der Untersuchung flüchtiger Basen nicht selten mit Vorteil Verwendung finden. So trennte er Coniin vom  $\gamma$ -Conicein, indem er die Mischung der Chlorhydrate beider Basen bis zur Kristallisation eindampfte und mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorid versetzte, wobei ein Überschuss des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Nach einigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei von salzsaurem  $\gamma$ -Coniceinzinnchlorid, während das entsprechende Coniinsalz, welches nicht kristallisiert, sondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkristallisieren u. s. w. kommt man schließlich zum reinen  $\gamma$ -Conicein. Für die Analyse wurde das Salz  $2(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{SnCl}_4$  in Wasser ge-

<sup>1</sup> Ann. 157. 294. — <sup>2</sup> B. 18. 115.



löst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach dem Glühen an der Luft als Zinnoxid gewogen.

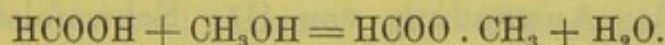
Zum Schluß noch eine Bemerkung betreffs Veraschung **explosiver** Salze. Man wird die Heftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu mäßigen, oder sie vor der Veraschung in nicht explosive Verbindungen überzuführen versuchen, in dem man sie nach dem Wägen mit einer starken Mineralsäure oder Bromwasser etc. vor dem Glühen im Tiegel abraucht.

### Estergewinnung.

Man versteht unter Estern Säureäther; sie sind als Alkohole zu betrachten, deren alkoholischer Wasserstoff durch Säureradikale oder als Säuren, deren Wasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist.

Man erhält Säureester **durch Einleiten von trockenem salzsaurem Gas** in eine wenn nötig erwärmte Lösung der betreffenden Säure oder eines Säureanhydrids in dem entsprechenden Alkohol.

Die wasserentziehende Kraft der trockenen Salzsäure bewirkt die Esterbildung.



Man kann auch von den Silbersalzen der betreffenden Säuren ausgehen, diese im wasserfreien Alkohol suspendieren und nunmehr die Salzsäure einleiten.<sup>1</sup>

Aus zweibasischen Säuren vermögen sich unter diesen Bedingungen saure Ester zu bilden.

Da fast alle Ester in Wasser unlöslich sind, gewinnt man sie, nachdem die Flüssigkeit mit salzsaurem Gas gesättigt ist und wohl auch längere Zeit damit gestanden hat, durch Eingießen derselben in viel Wasser, worauf sie sich als Öle abscheiden. Falls sie ein wenig löslich sind, muß das Wasser mit Äther ausgeschüttelt werden.

<sup>1</sup> MELSENS. *Ann.* 52. 283.



ANSCHÜTZ und PICTET<sup>1</sup> machen darauf aufmerksam, daß beim Eingießen in Wasser manche Ester bereits partiell verseift werden, so Weinsäureester und Traubensäureester, wodurch es unmöglich ist, auf diese Art säurefreie neutrale Ester zu gewinnen. Man kommt aber zu denselben (abgesehen von anderen Arten der Darstellung wie mit Hilfe der Silbersalze, siehe weiterhin) durch fraktionierte Destillation der mit Salzsäure gesättigten Lösungen, welche, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausgeführt wird.

Eine ebenfalls sehr häufig gebrauchte Darstellungsmethode der Ester ist die Destillation einer Mischung von Alkohol und der Salze einer organischen Säure mit **Schwefelsäure**; seltener werden freie organische Säuren verwendet, obgleich MARKOWNIKOFF<sup>2</sup> nachgewiesen hat, daß wie bei der seiner Zeit Epoche machenden Darstellung des gewöhnlichen Äthers nach der Methode von MITSCHERLICH verhältnismäßig kleine Quantitäten Schwefelsäure im Stande sind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol und einer organischen Säure in Ester zu verwandeln. — Er verfuhr so: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht, diese im Bade auf 130° erhitzt und sehr langsam ein molekulares Gemisch aus Alkohol (93%) und Essigsäure zufließen gelassen. Bei Anwendung von 10 g Schwefelsäure, 50 g Essigsäure (spec. Gew. 1,065) und 38 g Alkohol dauerte die Reaktion 4 Stunden, und wurden 70 g Essigester erhalten. Die Schwefelsäure wurde weiter verwandt und schließlicb mittelst der 10 g 232 g roter Essigester gewonnen.

Die Methode kann auch zur Darstellung zweibasischer Ester dienen, eine ununterbrochene Darstellung derselben ist aber wegen ihrer Schwerflüchtigkeit ausgeschlossen. Sie giebt jedoch auch so sehr gute Ausbeuten, denn 20 g Bernsteinsäure, 8 g Alkohol und 1 g Schwefelsäure gaben nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler 25 g rohen Bernsteinsäureester, während die

<sup>1</sup> B. 13. 1175. — <sup>2</sup> B. 6. 1177.



Theorie 28 g erfordert. Seine Abscheidung erfolgt wie beim Salzsäureverfahren durch Eingießen in Wasser.

HOUGOUNENG<sup>1</sup> giebt im Gegensatz zu MARKOWNIKOFF an, daß derartige Esterificierungen sich in ganz kurzer Zeit zu vollziehen vermögen. Er erhielt, als er gleiche Mol. Monochloressigsäure und Amylalkohol unter Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden erhitzte, durch Eingießen in Wasser sofort den gewünschten Ester.

Trotz dieser günstigen Erfahrungen werden aber Umsetzungen zwischen **Salzen** Alkohol und Schwefelsäure häufiger angewendet, selbstverständlich wird man sie immer ausführen, wenn das Salz bequemer als die freie Säure zugänglich ist.

Man erhält nach dem Verfahren vorzügliche Ausbeuten.

PIERRE und PUCHOT<sup>2</sup> versetzten eine Mischung von 378 g trockenem buttersaurem Kalium in kleinen Stücken und 180 g Propylalkohol nach und nach unter Umrühren mit 295 g Schwefelsäure. Nachdem etwas mehr als  $\frac{3}{4}$  der Schwefelsäure zugesetzt war, trat freiwilliges Sieden ein, worauf die Flüssigkeit sich in zwei Schichten, eine obere ätherische und eine untere Salzmasse trennte. Es wurde nun der Rest der Schwefelsäure zugesetzt und erkalten lassen und hierauf die Flüssigkeit und der Rückstand mit Wasser behandelt. So wurden 382 g, nahezu 98 % der theoretischen Menge an Ester erhalten.

Tritt freiwilliges Sieden nicht ein, wie bei der Darstellung des valeriansauren Butyls<sup>3</sup> (Ausbeute 97%), so erhitzt man schließlich während 40—45 Minuten auf eine dem Siedepunkte naheliegende Temperatur.

Zur Darstellung des Malonsäureäthylesters ging CONRAD vom rohen Calciumsalz der Säure aus. Er kochte monochloressigsäures Natrium mit Cyankalium. Nach Zugabe der nötigen Quantität Natronlauge kam er durch weiteres Kochen zu einer Lösung von malonsaurem Natrium.

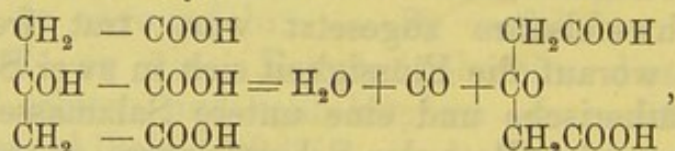
<sup>1</sup> *B. Par.* 45. 328. — <sup>2</sup> *Ann.* 163. 272. — <sup>3</sup> *Ann.* 163. 285.



Aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung fällt er die Säure als Kalksalz. Das Calciumsalz trocknete er bei 150°, setzte die vierfache zu Esterbildung notwendige Menge an absolutem Alkohol und die auf das Calcium berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade 24 Std. Nachdem vom Calciumsulfat abfiltriert war, wurde durch Destillation aus dem Wasserbade der größte Teil des Alkohols wiedergewonnen und durch Wasserzusatz der Ester abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 40—50% der theoretischen.

Befindet man sich in der Lage, den Ester einer Säure darstellen zu wollen, welche ihrerseits in einer konzentrierten Lösung von Schwefelsäure gewonnen wird, so kann man diese Lösung direkt in den Alkohol gießen. So verfährt man zur Darstellung des Acetondicarbonsäureesters<sup>1</sup> folgendermaßen.

Ein Teil Citronensäure wird auf dem Wasserbade mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzt, als Kohlenoxyd entweicht.



wobei die Acetondicarbonsäure entsteht. Die Reaktionsmasse von Citronensäure und konzentrierter Schwefelsäure gießt man alsdann unter guter Kühlung in absoluten Alkohol. Nach 12stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und der gebildete Äthylester mit Äther extrahiert.

Man verfährt auch so, daß man die betreffende Säure im Alkohol löst und nun Schwefelsäure zutropfeln läßt, wobei zuweilen etwas der organischen Säure wieder ausfällt, diese löst sich aber bald wieder beim Erwärmen. So löste BÖTTINGER<sup>2</sup> α-Oxyvitinsäure in Methylalkohol, und tröpfelte konzentrierte Schwefelsäure zu, welche die Säure teilweise abschied. Das Gemisch wurde beim

<sup>1</sup> D. R. P. 32245. — <sup>2</sup> B. 13. 2345.

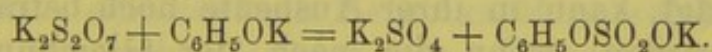


Erwärmen auf 50° aber wieder völlig flüssig, und die Esterbildung vollzog sich in gewünschter Weise.

Für gewisse Zwecke wird die Schwefelsäure passend durch ihre sauren Salze ersetzt. So erhält man,<sup>1</sup> wenn man 9 Tle. Phenol, 3 Tle. Methylalkohol, 14 Tle. **Kaliumbisulfat** einige Stunden im Einschlussrohr auf 150—160° erhitzt aus den Phenol Anisol (Phenolmethylester), und das Kaliumpyrosulfat dient zur Gewinnung der Ätherschwefelsäuren der Phenole.

Nach BAUMANN<sup>2</sup> verfährt man zu deren Gewinnung folgendermaßen.

100 Tle. Phenol werden mit 60 Tln. Kaliumhydroxyd und 80—90 Tln. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Nachdem die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Tle. feingepulvertes **Kaliumpyrosulfat** allmählich in dieselbe eingetragen. Die Masse wird nun unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70° erhalten, über welche Temperatur man nicht hinausgehen darf, alsdann ist die Reaktion im wesentlichen vollendet. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol von 95% extrahiert und heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei von phenolschwefelsaurem Kalium. Die Ausbeute beträgt 25—30% von der Menge des angewandten Phenols an diesem leicht zersetzlichen Salze.



Auf dieselbe Art kommt man zu den Ätherschwefelsäuren der Oxysäuren. Man löst z. B. 10 Tle. Salicylsäure mit 25 Tln. Ätzkali in ca. 25 Tln. Wasser und setzt unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln 17 Tle. gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmählich zu. Nach einigen Stunden wird die Masse mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90% heiß extrahiert, und das Filtrat giebt nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Äther eine Abscheidung, die das salicylätherschwefelsaure Kalium enthält. Diese wird in

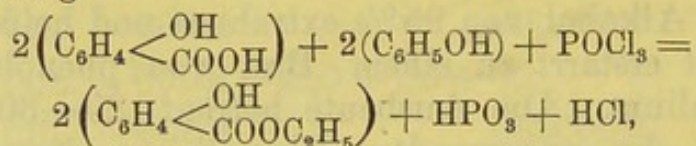
<sup>1</sup> D. R. P. 23775. — <sup>2</sup> B. 11, 1907.



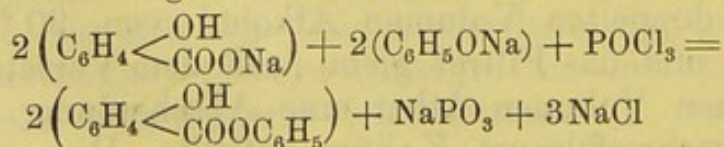
wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und durch absoluten Alkohol gefällt.

Von NENCKI<sup>1</sup> rührt die wichtige Beobachtung her, daß die wasserentziehende Kraft des **Phosphoroxychlorids** besonders zur Gewinnung von Phenolestern geeignet ist. Man erhält nach SEIFERT<sup>2</sup> nahezu quantitative Ausbeuten und sehr reine Produkte, wenn man mit einem nicht zu starken Überschuß von der theoretisch nötigen Menge Phosphoroxychlorid arbeitet und die Reaktion bei möglichst gemäßigter Temperatur sehr langsam ausführt. Ein Gemisch gleicher Teile Ameisensäure und Phenol wurde auf 80° erwärmt und allmählich mit einem Drittel-Molekül (aber wohl besser einem halben Mol. Der Verfasser) Phosphoroxychlorid behandelt, das flüssige Produkt nach Beendigung der Salzsäureentwicklung in kalte verdünnte Sodalösung gegossen und das ausgeschiedene Öl durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Die Darstellung des Phenylsalicylats (Salols)<sup>3</sup> nach der Gleichung



wobei die Ausbeute nach SEIFERTS Art zu arbeiten 92,5% beträgt, kann in ihrer Ausbeute noch beträchtlich gesteigert werden; wenn die nach der Gleichung auftretende Metaphosphorsäure, welche Veranlassung zur Entstehung von Phosphorsäurephenylestern giebt, an Metalle gebunden wird, dann verläuft die Reaktion viel glatter, einfacher und ausgiebiger. Man erreicht dieses dadurch, daß man statt freier Salicylsäure und Phenol deren Natriumverbindungen oder andere Metallsalze anwendet.



<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 133. 282. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 139. 467.

<sup>3</sup> *D. R. P.* 38973.



Die Ausführung des Verfahrens ist die, daß man die Natriumverbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphtole mit Phosphoroxychlorid (an dessen Stelle auch Phosphorpentachlorid treten kann) zusammenschmilzt. Die Temperatur ist nicht angegeben. SEIFERT erhitzte bei seiner Saloldarstellung auf  $135^{\circ}$ .

Außer nach diesen Verfahren werden Ester auch sehr häufig durch doppelte Umsetzung von Salzen mit Alkylhalogenüren, durch Destillation mit äthylschwefelsauren Salzen, oder durch Einwirkung von Säurechloriden und Anhydriden auf Alkohole erhalten.

Man übergießt im allgemeinen die Salze mit Äther, Alkohol etc. und giebt die zweckmäßig meist mit Äther verdünnten Alkylhalogenüre zu, Bromüre sollen dabei manchenmal bessere Resultate geben als Jodüre.

**Äthylschwefelsaure Salze** löste man in Wasser (Alkohol) und giebt diese Lösung zu der Lösung des organischen Salzes, worauf, wenn nötig, in Autoklaven erhitzt und schließlich destilliert oder mit Äther extrahiert wird (siehe S. 200).

Für Umsetzungen mit **Alkylhalogenüren** sind Silber-salze am beliebtesten, obgleich sie nicht jedesmal die geeignetsten sind. Man erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler oder, wenn nötig, im Einschlufrohr.

So erhielt STRECKER<sup>1</sup> durch Erhitzen von Xantinsilber mit Jodmethyl ein Methylxanthin, welches mit dem Theobromin nicht identisch war. FISCHER<sup>2</sup> kam dagegen zu diesem, als er an Stelle des amorphen Silbersalzes das krystallinische Bleisalz anwandte. Das bei  $130^{\circ}$  getrocknete Salz wurde mit der  $1\frac{1}{4}$ fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im Einschlufrohr 12 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Es findet vollständige Umsetzung statt, und der Röhreninhalt ist in eine fast trockne, durch Jodblei stark gelb gefärbte Masse verwandelt. Er wurde mit Wasser ausgekocht, durch Schwefelwasserstoff ein wenig Blei ausgefällt und das Filtrat nach dem Übersättigen mit Ammoniak eingedampft, worauf sich Theobromin ausschied.

<sup>1</sup> Ann. 118. 172. — <sup>2</sup> B. 15. 454.



Auch Kalisalze werden viel für derartige Umsetzungen verwendet. Man stellt sie nicht erst als solche dar, sondern neutralisiert die betreffende Säure mit der nötigen Menge Kaliumoxydhydrat, oder -karbonat, giebt Jodmethyl etc. hinzu und erhitzt, wenn nötig, im Einschlussrohr.

Natronsalze sind ebenfalls verwendbar und werden in der Technik der Billigkeit halber vorgezogen. So erhält man den Äthylester der Rosanilinsulfosäure,<sup>2</sup> indem man 10 kg Natronsalz dieser Säure, 50 l Wasser, 50 l Alkohol (spec. Gewicht 0,830) und 750 g Natronlauge von 1,38 spec. Gewicht unter Zusatz von 1,3 kg Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine violettrote Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum 750 g Natronlauge von demselben specifischen Gewicht und 1,3 kg Jodäthyl zugegeben und dieser Zusatz nach jedesmaligem Eintreten der violetten Färbung so oft wiederholt, bis im ganzen 4,5 kg Natronlauge und 7,8 kg Jodäthyl verbraucht sind. Es sei hier zugleich die Methode angegeben, wie zufolge dieses Patentes das Jod wiedergewonnen wird, eine Aufgabe, welche ja auch in Laboratorien oft zu erfüllen ist.

Nach beendeter Reaktion wird das Produkt mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Nach dem Erkalten wird der Destillationsrückstand mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure bis zum Vorwalten dieser versetzt. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit nahezu entfärbt und läßt sich das Jod als unlösliches Kupferjodür ausfällen.

Wie hier durch Einwirkung der Alkylhalogenüre auf Alkalisalze der Ester sich bildet, so kann man umgekehrt durch Einwirkung von Säurechloriden auf Kalium- und Natriumalkoholat zu Estern gelangen. Man gießt dazu das Chlorid zu dem mit Alkohol verdünnten Alkoholat, selten wird man von dieser einfachen Methode abweichen, wie es EMERY<sup>3</sup> gethan, der Bernsteinsäuredimethylester

<sup>1</sup> D. R. P. 2096. — <sup>2</sup> B. 22. 3185.



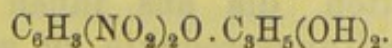
durch Einwirkung von Succinylchlorid auf trockenes Natriummethylat in ätherischer Lösung gewann.

Die große Reaktionsfähigkeit der **Säurechloride** liefert aber auch Ester, wenn man sie direkt in den betreffenden Alkohol einfließen läßt, indem salzsaures Gas entweicht.

Ganz besonders zur Esterbildung geneigt ist das Benzoylchlorid, was zuerst BAUM<sup>1</sup> benutzt hat. Selbst in wässriger Lösung von Alkoholen aller Art, die schwach alkalisch sein müssen, bildet es sofort die in Wasser meist ganz unlöslichen Benzoësäureester. Ebenso liefert es Benzoësäureester der Amidosäuren und der Kohlenhydrate aus wässriger Lösung. BAUMANN<sup>2</sup> löste 5 g Traubenzucker in 15 g Wasser, vermischte mit 210 ccm Natronlauge von 10% und gab 30 ccm Benzoylchlorid zu. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüttelt war, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Tetrabenzoyltraubenzucker) gebildet.

In manchen Verbindungen, die nicht Säurechloride sind, wird auch das Chloratom durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge gegen die entsprechenden Alkoholreste ausgetauscht. Ausführlich untersucht hat in der Beziehung WILLGERODT<sup>3</sup> die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart und so  $\alpha$ -Dinitrophenyläthylester, -allylester -phenylester etc. dargestellt.

Er löste z. B.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Holzgeist und goß darauf langsam unter Umschütteln methylalkoholische Kalilauge zu. Die Umsetzung zum Ester ( $\alpha$ -Dinitroanisol) vollzieht sich sofort. Nach dem Abdestillieren des Holzgeistes und Umkristallisieren aus Alkohol ist er rein; in derselben Art kam er zu den anderen Estern. So löste er das Chlorid in kochendem Glycerin, es ist darin sehr schwer löslich, und gab die berechnete Menge kalischer Glycerinlösung zu, worauf sich der Mono- $\alpha$ -Dinitrophenylglycerinäther bildete



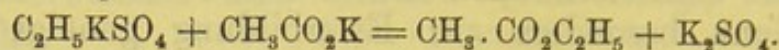
<sup>1</sup> *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 9. 465—468. — <sup>2</sup> *B.* 19. 3219.

<sup>3</sup> *B.* 12. 762.



Überschuß an Alkali ist zu vermeiden, weil er sofort wieder verseifend wirkt.

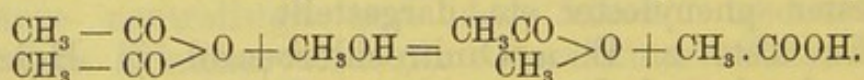
Die Esterbildung beim Erhitzen der Salze organischer Säuren mit ätherschwefelsauren Salzen vollzieht sich nach der Gleichung



Auch die Salze von Phenolen reagieren in derselben Weise; so stellten WESELSKY und BENEDICT<sup>1</sup> Resorcin-ester so dar, daß sie 200 g Resorcin, 400 g Ätzkali und 800 g äthylschwefelsaures Kalium nebst so viel Alkohol, daß die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annahm, einige Tage am Rückflusskühler erhitzten.

HLASIWETZ und HABERMANN<sup>2</sup> erhielten den Monomethylester des Hydrochinons  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  so, daß sie 10 g Hydrochinon, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 6 g Ätzkali nach einiger Mischung im Rohr durch 6 Stunden auf 170° erhitzten. Als HABERMANN<sup>3</sup> nach derselben Methode unter Abänderung der molekularen Gewichtsverhältnisse den Diäthylalizarinäther darstellen wollte, war die Ausbeute sehr schlecht.

Kocht man ein **Säureanhydrit** mit einem Alkohol, so erhält man ebenfalls Ester z. B. aus Essigsäureanhydrid und Methylalkohol den Essigsäuremethylester



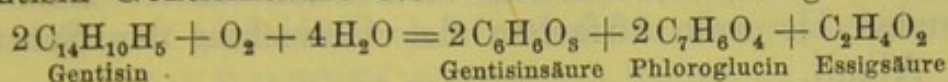
## Kaliumhydroxyd-(Natriumhydroxyd-) Schmelzen.

Das Verschmelzen mit Alkali ist eine öfters mit organischen Substanzen (Sulfosäuren, Harzen u. s. w.) vorgenommene Operation, die aus ihnen bestimmte wohlcharakterisierte Spaltungsprodukte zu gewinnen gestattet.

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 891. — <sup>2</sup> *Ann.* 177. 340. — <sup>3</sup> *M. Ch.* 5. 228.



Z. B. erhielten HLASIWETZ und HABERMANN<sup>1</sup> aus dem Gentisin Gentisinsäure etc. nach der Gleichung



Kalischmelzen erfordern weniger hohe Temperatur als Natronschmelzen, aber nicht immer wirkt Ätzkali wie Ätznatron, auch die angewandte Temperatur macht ihren Einfluß geltend.

Bisher wurden die Schmelzen fast nur in Silber- tiegeln über freier Flamme ausgeführt. Weit besser arbeitet man aber nach LIEBERMANN<sup>2</sup> folgender Art.

Für die Kalischmelze erweisen sich nach ihm Schalen aus Nickel ganz vorzüglich geeignet. Behufs Erhitzung ist die Schale federnd in den aufgebogenen Ring des kupfernen Bades eingesetzt, welches dem konstanten Trockenapparat von VICTOR MEYER nachgebildet ist. Ein Rohrstutzen im Deckel des Bades dient zum Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen, Naphtalin, Anthracen, Anthrachinon und anderen beschickt und die Schmelze hierdurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden. Die Schmelze kann man, fast ohne zu rühren, sich selbst überlassen. Anthrachinonsulfosäure verschmolz sich mit Kali sehr gut im Dampfe des siedenden Naphtalins. Anthracensulfosäure verschmolz nicht im Naphtalin, wohl aber sehr gut im Anthracendampf. Anthrachinondampf wird man nur in extremen Fällen zu benutzen genötigt sein.

Sind die zu verschmelzenden Substanzen wasserlöslich, so löst man sie in möglichst wenig davon, giebt

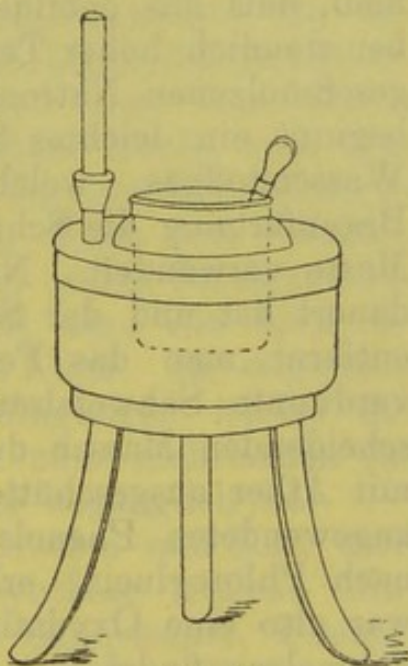


Fig. 28.

<sup>1</sup> J. B. 1874. 901. — <sup>2</sup> B. 21. 2528.

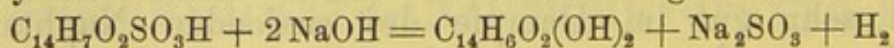


das Alkali zu und eventuell noch etwas Wasser, so daß sich das Ganze ordentlich vermischen läßt. Man verwendet bis zum 15fachen des Gewichtes der Substanz an Alkali.

In der Alkalischmelze läuft neben den anderen Vorgängen stets eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung her, wenn die Temperatur genügend hoch wird.

Schmilzt man nach BARTH und SCHREDER<sup>1</sup> Phenol mit der sechsfachen Menge Natronhydrats, so bemerkt man, daß das gebildete Phenolnatrium lange Zeit auch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schicht auf dem geschmolzenen Natronhydrat schwimmt. Nach und nach beginnt ein leichtes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoffgas, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. Nachdem dies Stadium eine Zeit gedauert hat und der Schaum schon einzusinken beginnt, entfernt man das Feuer. Man trägt die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein und trennt die sich auscheidenden Massen durch Filtration. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem etwa 20% des angewendeten Phenols an Trioxybenzol (der Hauptsache nach Phloroglucin) erhalten. Der Erfolg der Schmelze war also eine Oxydationswirkung. Die Verarbeitung der Schmelzen findet fast stets in der angegebenen Art statt.

Das sich entwickelnde Wasserstoffgas ist natürlich für Oxydationswirkungen höchst ungünstig. So verläuft das Verschmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure zu Bioxyanthrachinon mit Ätznatron nach folgender Gleichung



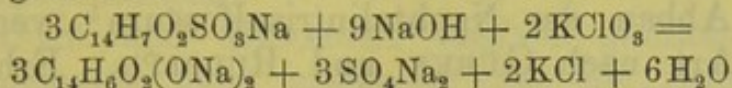
Der Wasserstoff wirkt reduzierend und führt einen Teil der entstandenen Oxyanthrachinone in Hydroderivate oder wieder in Anthrachinon über.

Es war daher von einschneidender Bedeutung, als KOCH fand, daß der Zusatz oxydierender Mittel zur Schmelze diesen Übelstand beseitigt. Das beste derartige

<sup>1</sup> B. 12. 418.



Mittel ist das Kaliumchlorat. Die Ausbeute an Bioxyanthrachinon (Alizarin) aus der Anthrachinonmonosulfosäure steigert sich dadurch bis fast zur theoretischen



Die Dauer der Schmelze beträgt in der Technik, wo sie bei 160—170° nach Zugabe von etwas Wasser unter Rühren ausgeführt wird, 2½ bis 3 Tage.

TIEMANN und REIMER<sup>1</sup> oxydierten Aldehydosalicylsäuren durch gelindes Schmelzen mit Kalihydrat leicht und nahezu quantitativ in Phenoldicarbonsäure. Sie verwendeten auf 1 Teil z. B. der Orthoaldehydosalicylsäure 10 bis 15 Teile Kalihydrat, denen man eine kleine Menge Wasser zufügt. Das Schmelzen wurde nach dem Eintragen der zu oxydierenden aldehydartigen Verbindungen höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten lösten sie die Schmelzen in Wasser, gaben Salzsäure zu, der größte Teil der Phtalsäure fiel aus, den Rest gewannen sie durch Ausschütteln mit Äther. Es zeigt sich also, daß auch unter diesen Bedingungen wieder der einfache Benzolkern im Gegensatz zum mehrfachen für hydrierende Wirkungen sehr schwer zugänglich ist.

Die verschiedene Wirkung von Natron und Kali wird durch die KOLBESche Salicylsäuresynthese treffend illustriert, bei welcher Phenolnatrium Salicylsäure, Phenolkalium dagegen Paraoxybenzoësäure liefert. Ebenso auch durch folgende Beobachtung:

Durch fortgesetzte Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoltrisulfosäure bei verschiedenen Temperaturen kann zuerst eine, dann auch die zweite  $\text{SO}_3\text{H}$  Gruppe durch Hydroxyl ersetzt werden, es gelingt aber nicht den dritten Schwefelsäurerest in der Kalischmelze zu eliminieren und durch Hydroxyl zu ersetzen, die Substanz wird dabei stets fast vollständig verbrannt. Schmelzendes Ätznatron verhält sich, wie BARTH und SCHREDER<sup>2</sup> gefunden haben, anders. Erhitzt man die Trisulfosäure mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd, so tritt

<sup>1</sup> B. 10. 1568. — <sup>2</sup> B. 12. 422.



starkes Schäumen ein. Den weißen Schmelzkuchen gaben sie in verdünnte Schwefelsäure und erhielten 25—30% an Phloroglucin.

Der Abbau der Naphtalintrisulfosäure<sup>1</sup> verläuft folgender Art nach GÜRKE und RUDOLPH. Erhitzt man 1 Teil des Natriumsalzes der Säure mit der Hälfte seines Gewichts an Ätznatron und ebensoviel Wasser im Ölbad mehrere Stunden auf 170—180°, wobei es vorteilhaft ist, in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, um ein Entweichen des Wassers und damit ein Trockenwerden der Masse zu verhindern, so enthält die Schmelze nunmehr ein Gemisch von Naphtoldisulfosäuren.

Löst man 10 Teile naphtalintetrasulfosaures Natrium<sup>2</sup> in möglichst wenig Wasser, fügt 6 Teile Ätznatron zu und erhitzt im geschlossenen Gefäß auf 180°, so bildet sich das Natriumsalz einer Naphtoltrisulfosäure. Läßt man aber die Temperatur auf 250° steigen, so geht diese Säure in Dioxynaphtalindisulfosäure über.

ROEMER und SCHWARZER<sup>3</sup> stellten Isoanthraflavinsäure durch Verschmelzen von  $\beta$ -anthrachinonbisulfosaurem Natrium mit Kalilauge unter Druck dar, wobei, wie sie sagen, die Temperatur und die Konzentration so gehalten wurden, daß sich möglichst wenig Isopurpurin bildete.

Man kann auch statt der Natron- oder Kalisalze Calciumsalze verschmelzen. WEBER<sup>4</sup> löste das Calciumsalz der  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst wenig Wasser, versetzte mit der 2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge an Ätznatron und erhitzte im Ölbad. Er steigerte die Temperatur auf 290—300° unter häufigem Rühren. Leitet man während der Zeit Wasserstoffgas durch den Kolben, so bleibt die Masse ganz weiß und liefert ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Als FISCHLI<sup>5</sup> Bromterephthalsäure anhaltend mit Ätznatron schmolz, erhielt er nach der Gleichung

$$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{COOH})_2 + 6\text{NaOH} = \text{NaBr} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + 3\text{H}_2\text{O}$$

Phenolnatrium, als er aber zur Mäßigung der Wirkung

<sup>1</sup> D. R. P. 38281. — <sup>2</sup> D. R. P. 40893. — <sup>3</sup> B. 15. 1401.

<sup>4</sup> B. 14. 2206. — <sup>5</sup> B. 12. 621.

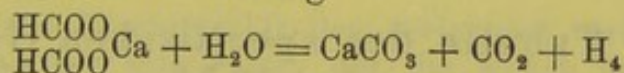


in geschmolzenes Ätznatron Bromterephthalsäure eintrug und sogleich erkalten liefs, bekam er reichliche Mengen von Oxyterephthalsäure.

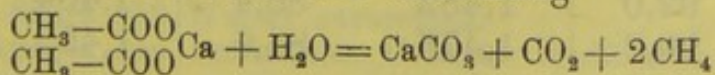
WESELSKY und BENEDIKT<sup>1</sup> haben gefunden, dafs Mononitrophenole ganz allgemein bei der Einwirkung von schmelzendem Kali in Azophenole übergehen. Sie verfahren etwa folgendermafsen: 5 g Orthonitrophenol werden in die 4—5fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen. Die durch das Nitrophenolkalium rot gefärbte Masse wird nur so weit erhitzt, bis sie sich plötzlich prachtvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniakentwicklung sehr stark zu schäumen beginnt. Die kurz darauf tiefrote Schmelze wird in wenig Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure fällt ein Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet wird, nach dem Trocknen wird er mit Äther extrahiert, welcher nach dem Verdunsten reines Azophenol zurückläfst. (Ausbeute nicht angegeben.)

Will man die oxydierende Wirkung der Schmelze möglichst hintanhaltend, so thut man gut ihr **Eisenfeile** zuzusetzen.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, dafs die sehr merkwürdige Oxydation in der Kalischmelze unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung ihr völliges Analogon in der Zersetzung findet, welche organische Körper, auch das Eiweifs durch Fäulnis erleiden.<sup>2</sup> So zerfällt dabei, um ein einfaches Beispiel zu bringen, ameisensaures Calcium nach der Gleichung



in kohlen saures Calcium, Kohlensäure und freien Wasserstoff, letzterer wirkt, wie in der Kalischmelze, wenn die Möglichkeit dazu vorhanden, hydratisierend, und so liefert essigsaures Calcium nach der Gleichung



kohlen saures Calcium, Kohlensäure und Grubengas.

<sup>1</sup> B. 11. 398.

<sup>2</sup> NENCKI, *J. pr. Ch.* 125. 123 und HOPPE-SEILER, *P. Ar.* 12. 1.



Findet die Fäulnis in Gegenwart von Luft statt, so verbindet sich der freiwerdende Wasserstoff teilweise mit dem einen Atom des Sauerstoffmoleküls zu Wasser, während das zweite Atom O, das dann sozusagen in statu nascendi vorhanden ist, Veranlassung zu den kompliziertesten Oxydationen giebt.

### Nitrieren.

Man nitriert mit Salpetersäure, rauchender Salpetersäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Eisessig, sowie mit Silbernitrit und Kaliumnitrit.

Daran schliessen sich noch einige seltener angewendete Methoden, die ebenfalls besprochen werden sollen.

Während die meisten Körper der aromatischen Reihe sich durch Salpetersäure etc. direkt nitrieren lassen, ist dies bei den Körper der aliphatischen Reihe (*ἄλειφαρ* das Fett) nicht möglich, indem auf sie Salpetersäure nicht in diesem Sinne, sondern oxydierend wirkt.

Nitrokörper der aliphatischen Reihe werden fast nur durch Umsetzung von Halogenderivaten mit Silbernitrit dargestellt.

Abgekürzte Tabelle des specifischen Gewichtes der Salpetersäure bei 16,5° nach URE.<sup>1</sup>

Spec. Gew.	Säure- hydrat	Spec. Gew.	Säure- hydrat	Spec. Gew.	Säure- hydrat
1,500	93,0	1,488	88,3	1,470	82,7
1,498	92,0	1,482	86,4	1,464	80,9
1,494	90,2	1,476	84,6	1,453	78,0

<sup>1</sup> Die Verdünnung einer konzentrierten Säure mit Hilfe einer solchen Tabelle bewirkt man, da die Mengen der konzentrierten und verdünnten Säure umgekehrt proportional ihrem Gehalte sind, folgender Art. Man dividirt den Prozentgehalt der konzentrierten



Spec. Gew.	Säure- hydrat	Spec. Gew.	Säure- hydrat	Spec. Gew.	Säure- hydrat
1,446	76,2	1,322	51,1	1,159	26,0
1,439	74,4	1,311	49,2	1,146	24,1
1,431	72,6	1,300	47,1	1,134	22,3
1,423	70,7	1,289	45,5	1,123	20,4
1,415	68,8	1,276	43,7	1,111	18,5
1,406	66,9	1,258	40,9	1,099	16,7
1,394	64,1	1,246	39,1	1,088	14,8
1,383	62,3	1,234	37,2	1,076	13,1
1,368	59,6	1,221	35,3	1,059	10,2
1,358	57,6	1,208	33,5	1,048	8,4
1,348	55,9	1,196	31,6	1,037	6,5
1,338	53,9	1,183	29,7	1,027	4,7
		1,171	27,9		

Will man Salpetersäure von salpetriger befreien, so erhitzt man sie (etwa vom spec. Gew. 1,40) mit ca. 6 g Harnstoff auf jeden Liter bis zum Aufkochen, und treibt einige Sekunden einen starken Luftstrom durch die Flüssigkeit.

Mit Salpetersäure nitriert man so, daß man den zu nitrierenden Körper, falls er flüssig als solchen, falls er fest in Pulverform, oder in wenig Wasser oder Alkohol resp. Äther oder Eisessig gelöst, mit starker oder rauchender Salpetersäure übergießt. Erweist er sich der Einwirkung schwer zugänglich, trägt man ihn auch seinerseits

Säure durch den Prozentgehalt der verlangten verdünnten Säure und erhält so einen Quotienten, der die Menge der verdünnten Säure anzeigt, die aus einem Teil konzentrierter entstehen wird. Man habe eine Säure von 1,476 spec. Gew., also von 84,6% an  $\text{NO}_3\text{H}$  auf ein spec. Gew. 1,208 oder 33,5% zu bringen, alsdann findet man  $\frac{84,6}{33,5} = 2,52$ . Folglich hat man zu 100 Teilen der konzentrierten Säure 152 Wasser zuzusetzen.

Soll dagegen ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus konzentrierter bereitet werden, sind z. B. 500 g Säure vom spez. Gew. 1,208 aus einer Säure von 1,476 spec. Gew. darzustellen, so gilt das Verhältnis  $\frac{500 \cdot 33,5}{84,6} = 198$  und man hat 198 g der konzentrierten Säure mit 302 ccm Wasser zu vermischen.



in die Salpetersäure ein, die, wenn nötig, erwärmt wird, ja manche Körper lassen sich nur durch reines Salpetersäurehydrat nitrieren.

In dieser Art können fast alle aromatischen Körper mit Ausnahme der Amine behandelt werden. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe tritt nämlich, bevor ein Nitrieren statthaben kann, bereits mit der Salpetersäure in Wirkung, so daß nitrierte Amine nicht entstehen können.

Sobald aber in der  $\text{NH}_2$ -Gruppe eines oder die beiden Wasserstoffatome durch Reste vertreten sind, können die Amine nach Art anderer aromatischer Körper nitriert werden.

Anilin ist also direkt nicht in Nitroanilin überführbar. Man kommt zu diesem aber, wenn man z. B. Benzanilid nitriert und hernach die Benzoylgruppe wieder abspaltet. HÜBNER<sup>1</sup> verfuhr z. B. so. In 100 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 bei 14° trug er nach und nach 10 g pulverisiertes Benzanilid ein und goß das Gemisch sofort in das 12—14fache Volumen kalten Wassers. Es fiel ein Gemisch von Benzortho- und Benzparanitranilid (Benzmeta- bildet sich kaum) aus, welches durch Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Natronlauge in die Nitroaniline und benzoösaures Salz zerlegt wurde. Es soll hier nebenbei bemerkt werden, daß Acetanilid beim Nitrieren fast nur die Paraverbindung liefert.

MERTENS<sup>2</sup> kam vom Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  zu einem Dinitrodimehtylanilin, als er 10 Teile seines Ausgangsmaterials mit 110 Teilen Salpetersäure und 110 Teilen Wasser etwa 6 Stunden sich selbst überlassen hatte.

Auch Körper mit so leicht oxydierbaren Wasserstoffatomen, wie sie im Hydrochinon vorhanden sind, lassen sich mit Salpetersäure als solche nicht nitrieren. NIETZKI<sup>3</sup> führte das Hydrochinon zu dem Zweck in Diacetylhydrochinon über, das in die 5—6fache Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 eingetragen wurde. Dabei wurde derart gekühlt, daß die Temperatur + 10° nicht überstieg. Nachdem das Ganze einige Stunden in einer Kältemischung

<sup>1</sup> Ann. 208. 292. — <sup>2</sup> B. 10. 995. — <sup>3</sup> Ann. 215. 142.



gestanden hatte, wurde mit Eiswasser das Dinitroacetylhydrochinon ausgefällt. Die Acetylgruppen werden schon durch kalte Kalilauge wieder abgespalten.

Sehr empfindliche Körper müssen bei noch niedrigerer Temperatur nitriert werden. So sind sehr wenig Nitroderivate der der Pyrrolreihe angehörigen Verbindungen bekannt, weil diese nicht der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. CIAMICIAN und SILBER<sup>1</sup> verfahren deshalb so, daß sie ein kleines Quantum von *ps*-Acetylpyrrol, welches bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäure völlig zerstört wird, in Mengen von 4—5 g in Kölbchen, die rauchende Salpetersäure enthielten, welche durch eine Kältemischung auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt waren, eintrugen, und die erhaltene Lösung alsdann in Eiswasser gossen. Allerdings bilden sich bei diesem Verfahren gleich vier verschiedene Nitroverbindungen, wie sie später gefunden haben.

SCHMIDT<sup>2</sup> verfuhr zur Nitrierung von Phenanthren folgendermaßen. Nachdem er selbst bei einer Abkühlung auf  $-10^{\circ}$  beim Arbeiten mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. fast nur nichtkristallisierende Harze erhalten hatte, und die Anwendung von Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls sehr schlechte Ausbeuten gab, mischte er 1 Teil Phenanthren mit  $3\frac{1}{2}$  Teile groben, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Sandes, und übergoss das Gemisch darauf mit 8 Teilen Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., worauf es gut verrieben wurde. Der Zusatz von Sand ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanthrens mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung der Kohlenwasserstoff zu einer zähen klebrigen Masse zerfließt, die von der Säure nur schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von etwa  $+10^{\circ}$  3—4 Tage sich selbst überlassen, dann ausgewaschen und der Rückstand aus 90%igem Alkohol umkristallisiert. Es wurden so etwa 49% des angewandten Phenanthrens an Mononitrokörper erhalten.

<sup>1</sup> B. 18. 413. — <sup>2</sup> B. 12. 1154.



MARTIUS<sup>1</sup> giebt an, daß Binitronaphtol von kalter Salpetersäure ohne Zersetzung gelöst werde, beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure sich aber unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure zersetze. Es gelang nicht, die Verbindung durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in eine Trinitroverbindung die Naphtopikrinsäure überzuführen.

ECKSTRAND<sup>2</sup> kam aber zu dieser Verbindung (siehe auch weiterhin), als er Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem 4fachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure übergoss und den Kolben im Wasserbade unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang auf 40—50° doch nicht höher erwärmte. Eine klare Lösung fand nicht statt. Schliesslich wurde in viel Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag bestand aus Trinitronaphtol nebst noch unverändertem Ausgangsmaterial, die durch Kristallisation getrennt wurden. Ausbeute etwa 20% der theoretischen.

Manche Nitrierungen lassen sich nur durch reines Salpetersäurehydrat erzielen, wie es die Arbeiten von NIETZKI und HAGENBACH darthun.<sup>3</sup> Es gelingt nämlich z. B. selbst bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure, sowie rauchender Salpetersäure von 1,52 spez. Gew. nur die Mononitroverbindung des Diacetylmetaphenylendiamins zu erhalten. Erst als sie reines Salpetersäurehydrat, wie es am leichtesten durch Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäuremenge erhalten wird und dessen specifisches Gewicht von ihnen zu 1,533 bei 15° gefunden wurde, anwandten, gelangten sie zu einem Dinitrodiacetylphenylendiamin.

Eine wirklich völlig wasserfreie, nach der Formel  $\text{HNO}_3$  zusammengesetzte Salpetersäure kann aber nach L. MEYER<sup>4</sup> nur so gewonnen werden, daß die stärkste durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbare Säure mit Salpetersäureanhydrit versetzt und der Überschuss daran titri-

<sup>1</sup> Z. Ch. 1868. 82. — <sup>2</sup> B. 11. 162. — <sup>3</sup> B. 20. 333.

<sup>4</sup> B. 22. 23.



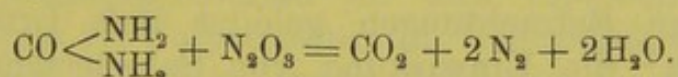
metrisch bestimmt wird, worauf noch soviel einer etwas wasserhaltigen Säure zugegeben wird als nötig.

Das Anhydrit wird nach MEYER durch Destillation einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrit gewonnen, die sich ohne merkliche Erwärmung miteinander mischen.<sup>1</sup>

Die nitrierende Wirkung des Salpetersäureanhydrits selbst ist zwar viel heftiger als die der stärksten Säure, geht aber nicht weiter als diese.

MEYER und STADLER<sup>2</sup> kamen zum Mono- und Dinitrothiophen so, daß sie das zu nitrierende Thiophen mittelst eines Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure leiteten.

Wirkt bei Nitrierungen die auftretende Untersalpetersäure störend, so nitriert man bei Gegenwart von salpetersaurem Harnstoff, welcher durch diese bekanntlich in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerfällt



Die allgemeine Annahme, daß **verdünnte** Salpetersäure auf aromatische Verbindungen meist als oxydierendes Agens wirke, läßt sich nach den Versuchen von NORTON und ALLEN<sup>3</sup> nicht aufrecht erhalten. FRITZSCHE<sup>4</sup> hatte schon im Jahre 1859 gefunden, daß man, wenn man 2 Teile Phenol in 100 Teilen heißen Wassers löst und dieser Auflösung 3 Teile rauchende Salpetersäure zusetzt, reichlich Nitrophenol erhält, diese Beobachtung war aber ganz vereinzelt geblieben. Die genannten Autoren haben die Einwirkung einer Salpetersäure von 1,029 spec. Gew. (etwa 4%) in dieser Hinsicht geprüft. 1 g Methylacetanilid wurde in 100 ccm dieser Salpetersäure aufgelöst und die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Kochen wurde erkalten gelassen, und schied sich hierbei Dinitromethylanilin aus, selbst mit einer halb so starken Salpetersäure erhielten sie noch diese Verbindung, aber weniger leicht. Äthylacetanilid

<sup>1</sup> Siehe WEBER. *J. pr. Ch.* 114. 342. — <sup>2</sup> *B.* 17. 2648.

<sup>3</sup> *B.* 18. 1995. — <sup>4</sup> *Ann.* 110. 151.



verhielt sich ebenso. Phenylacetanilid (Acetdiphenylamin) ging in Trinitrodiphenylamin über. Das Kochen von Phenylbenzanilid mußte tagelang fortgesetzt werden, neben dem erhaltenen Trinitrodiphenylamin blieb aber viel Ausgangsmaterial unverändert. Es ist wahrscheinlich, daß die Einführung der Nitrogruppen um so leichter von Statten geht, je leichter sich die Säuregruppe aus den Aniliden entfernen läßt.

Da sich die tertiären Alkohole der Fettreihe in manchen Beziehungen mit den Phenolen vergleichen lassen, erscheint die Möglichkeit einer Nitrierung derselben a priori nicht ausgeschlossen. Die Verbindungen beider Körperklassen enthalten die Gruppe COH, welche hier nur mit andern Kohlenstoffatomen in Verbindung gedacht werden kann. Sollte eine Oxydation stattfinden, so muß Zerstörung des Moleküls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung der Nitrierung nur günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen geleitet ließ LIEBEN durch HAITINGER<sup>1</sup> die Einwirkung von Salpetersäure auf den tertiären Butylalkohol das Trimethylkarbinol untersuchen.

Nachdem er den Alkohol zu der kalt gehaltenen Salpetersäure hatte allmählich zufließen lassen (diese Methode erwies sich als die beste), kam er schließlich zu einer Flüssigkeit, die er mit entwässertem salpetersauren Kalk trocknete, und welche sich als Nitrobutylen erwies, die Ausbeute betrug 8—10 % des angewandten Alkohols. An einer andern Stelle<sup>2</sup> beschreibt er, wie man denselben Körper auch erhalten kann, wenn man Isobutylengas in langsamem Strome durch einen Absorptionsturm leitet, in welchen von oben Salpetersäure in solcher Menge tröpfelt, daß das abfließende Produkt grün gefärbt ist. Nitroäthylen ist so kaum zu erhalten.

Hat man aromatische Säuren zu nitrieren, so kann man statt von ihnen von ihren Salzen ausgehen.

Die Nitrierung in einer ätherischen Lösung hat BENEDICT<sup>3</sup> ausgeführt. Er löste 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Äther und versetzte mit 4 ccm rauchender

<sup>1</sup> *Ann.* 193. 368. — <sup>2</sup> *M. Ch.* 2. 286. — <sup>3</sup> *M. Ch.* 3. 386.



Salpetersäure. Nach 24 stündigem Stehen enthielt der Äther Mononitrobrenzkatechin. Eugenol wurde in derselben Weise behandelt und lieferte nahezu quantitativ Nitro-eugenol. Die Verarbeitung der Lösung fand so statt: Aus der rotbraunen Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden die Hauptmasse der nicht in Reaktion getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz von alkoholischem Kali ausgefällt, dann wurde die Flüssigkeit vom Kaliumnitrat abgegossen und neuerdings so lange mit alkoholischer Kalilauge versetzt, als noch ein roter Niederschlag von Nitroeugenolkalium entstand, welcher in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde.

Die Nitrierung in eisessigsaurer Lösung scheint für viele Zwecke deshalb recht verwendbar, weil man bei ihr mit berechneten Mengen Salpetersäure auskommen kann. COSAK<sup>1</sup> löste 10 g Paraacettoluid in 45 g Eisessig und versetzte die Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure (37 g von 1,47 spec. Gew.). Hierbei war die Bildung von Dinitroprodukten an und für sich fast ausgeschlossen, da nie Salpetersäure im Überschuss vorhanden, und anderseits ihre Einwirkung durch die Gegenwart des Eisessigs geschwächt ist.

Viel häufiger als ein Gemisch von Eisessig und Salpetersäure wird ein Gemisch von Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure angewendet. Die sogenannte „Nitrosäure“, ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,846 mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,385—1,440, ist nach FRIEDLÄNDER<sup>2</sup> in der Technik überall an Stelle der früher angewandten kostspieligen und unbequem zu verarbeitenden rauchenden Salpetersäure getreten und gestattet infolge der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure ein Arbeiten mit nahezu der theoretischen Menge Salpetersäure bei völliger Ausnutzung derselben.

Man arbeitet mit dem Gemisch wie mit der Salpetersäure selbst. Benzol, Toluol, Xylol werden damit in der Kälte nitriert, Naphtalin bei 40—50°. Dinitrobenzol etc.

<sup>1</sup> B. 13. 1088. — <sup>2</sup> Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 3.



erhält man durch Einwirkung von Nitrosäure in der Wärme auf die entsprechende Mononitroverbindung.

In Betreff der Quantität an Ortsisomeren, welche man bei Nitrierung aromatischer Verbindungen erhält, kann aber die Verwendung der Salpetersäure und der Nitrosäure sehr verschiedene Resultate geben. So liefert nach NÖLTING<sup>1</sup> Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend Para (etwa 66 %) mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60—66 %) Orthonitrotoluol. Die Temperatur beim Nitrieren und die Konzentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch die Mengenverhältnisse der beiden Isomeren.

Der Einfluß der Temperatur ist überhaupt auf den Verlauf der Reaktion und die Ausbeute jedenfalls von bedeutendem Einfluß.

KLINGER und ZUURDEEG<sup>2</sup> nitrierten Azoxybenzol so, daß sie 20 g desselben mit einer Mischung von 200 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,50) und 100 g Schwefelsäure (spec. Gew. 1,80) übergossen. Gießt man diese Mischung gleich in Wasser, so erhält man ein stark harziges Produkt. Kühlten sie aber während des Nitrierens stark ab, so hatte sich nach 24 Stunden die größte Menge des entstandenen Trinitroazoxybenzols frei von harzigen Verunreinigungen abgeschieden. Aus 60 g Azoxybenzol erhielten sie nach Kühlung auf  $-20^{\circ}$  55 g, nach Kühlung auf  $-10^{\circ}$  35 g Rohprodukt, während, als sie 65 g Azoxybenzol bei  $+10^{\circ}$  verarbeiteten, selbst nach längerer Zeit aus dem Gemische sich nichts ausschied.

Das schon einmal erwähnte Trinitronaphtol erhielten DIEHL und MERZ<sup>3</sup> mit Hilfe des Säuregemisches in folgender Art. Sie zerrührten fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung wurde gut gekühlt, und nun rauchende in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure zufließen gelassen. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Der herausfallende Niederschlag ist der Hauptsache nach Trinitronaphtol. Durch Variieren der Menge

<sup>1</sup> B. 18. 2672. — <sup>2</sup> Ann. 255. 319. — <sup>3</sup> B. 11. 1661.



der angewandten Säuren suchten sie die Bedingungen für die beste Ausbeute festzustellen. Schließlich erhielten sie aus 100 g Dinitronaphtol 25 ccm Salpetersäure, 1500 g konzentrierter Schwefelsäure, nach 10tägigem Stehen, 83,9 % der theoretischen Ausbeute.

Die Reaktionsmasse stand während der 10 Tage in kaltem Wasser und wurde täglich umgerührt, um so die Mischung homogen zu halten, was von wesentlichem Belang zu sein schien.

LIPPMANN und HAWLICZEK<sup>1</sup> fanden, daß Salpetersäure selbst in konzentriertem Zustande auf leicht oxydierbare Körper der aromatischen Reihe oxydierend statt nitrierend wirkt. So fanden sie im Gegensatz zu BERTAGNINI, daß Salpetersäure bei Einwirkung auf Benzaldehyd stets nur Benzoësäure und kein Nitroprodukt bildet. Dagegen erhält man Nitrobenzaldehyd, wenn man zu dem Aldehyd langsam das 20fache Volumen eines Säuregemenges von 1 Volumen Salpetersäure und 2 Volumen Schwefelsäure zutropfen läßt. Es scheiden sich sehr bald die Kristalle des Metanitrobenzaldehyds aus, während wenig flüssiges Orthonitrobenzaldehyd<sup>2</sup> zu gleicher Zeit gebildet wird.

Viele schwer nitrierbare Körper werden auch so nitriert, daß man sie mit Schwefelsäure übergießt und dann Salpeter zugiebt oder in umgekehrter Reihenfolge verfährt. Namentlich in älteren Zeiten war diese Methode sehr beliebt, so nitrierte GERLAND<sup>3</sup> Benzoësäure, indem er sie mit dem doppelten Gewichte Salpeter in einer Reibschale mengte und ein diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zusetzte. Die Ausbeute soll eine gute sein.

Sind die Körper sehr schwer nitrierbar, so verfährt man auch so, daß man mit der Schwefelsäure etwa auf 100° erwärmt, und alsdann die berechnete Menge Salpeter einträgt.

Über die Gewinnung der Nitrokörper aus den stark sauren Lösungen, in welchen sie entstehen, wäre folgendes zu sagen. Erwähnt ist bereits worden, daß sich manche von ihnen direkt kristallisiert abscheiden, die

<sup>1</sup> B. 9. 1463. — <sup>2</sup> B. 13. 310. — <sup>3</sup> Ann. 91. 187.



meisten aber durch Eingießen der sauren Lösung in Wasser gewonnen werden, in welchem sie unlöslich zu sein pflegen. Treten diese beiden Fälle nicht ein, so werden sich die Nitroverbindungen aus ihrer wässerigen Lösung mit Äther ausschütteln lassen. Zur Vermeidung dieser Arbeit, oder falls das Ausschütteln nicht angänglich, kann man die Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade abdampfen, indem man von Zeit zu Zeit Alkohol zusetzt, um Konzentrierung der Säure zu vermeiden. Oder man neutralisiert die Säure mit Natriumkarbonat, bevor man zum Abdampfen schreitet, und extrahiert den getrockneten Rückstand mit Alkohol, Äther etc.

SUIDA und PLOHN<sup>1</sup> hatten Äthylphenol durch Eingießenlassen in rauchende Salpetersäure nitriert und verdünnten darauf mit Wasser. Der größte Teil des Nitroäthylphenols fiel aus, den in Wasser gelösten Rest gewannen sie so, daß sie die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak mit Bleizuckerlösung fällten. Der erhaltene Niederschlag war sehr explosiv, und wurde in feuchtem Zustande durch Säurezusatz wieder zerlegt.

#### Nitrokörper der Fettreihe.

Zu Nitrokörpern der Fettreihe kann man, wie schon erwähnt, nur durch doppelte Umsetzung mit salpetrigsaurem Silber, an dessen Stelle nach KOLBE<sup>2</sup> für manche Zwecke auch salpetrigsaures Kali verwandt werden kann, kommen.

Die Methode rührt von V. MEYER<sup>3</sup> her. Die wenigen vorher erhaltenen aliphatischen Nitrokörper finden sich auf den ersten Seiten seiner Arbeit mitgeteilt.

Die Darstellung des Silbernitrits erfolgt nach ihm zweckmäßig so: konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g) werden lauwarm miteinander gemischt und erkalten gelassen. Der Niederschlag von Silbernitrit ist dann leicht und schnell auswaschbar. Die Darstellung des Nitroäthans führt er in folgender Weise aus:

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 182. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 113. 427. — <sup>3</sup> *Ann.* 171. 18

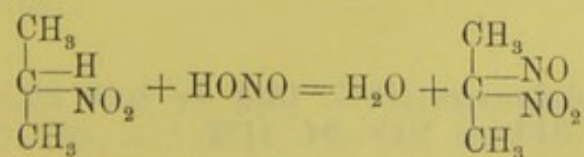


2090 g so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen geräumigen Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Vermittelst der einen Durchbohrung ist er mit einem grossen und weiten aufwärts gerichteten Kühler verbunden, durch die andre geht der Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Silber und Jod können bei diesen Versuchen nicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei Anwendung von Bleinitrit gelang die Reaktion nicht. Bromäthyl, Chloressigester, Äthylenbromid wirken auch beim Kochen nicht auf Silbernitrit ein.

Es wurden nun 1700 g Jodäthyl allmählich zum Silbernitrit fliesen gelassen, und zwar ganz ohne den Kolben zu bewegen, was für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmässig ist. Das Jodür wurde ohne äussere Kühlung in solchen Intervallen zugelassen, dass die Flüssigkeit fortdauernd lebhaft kochte, aber doch nicht zu rasch, um ein Übersteigen zu vermeiden. Schliesslich wird noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Art des Verfahrens bleibt die lästige Bildung von kompakten Klumpen Silbernitrit aus, und ist ein Vermischen des Nitrits mit Sand, welches die Wiedergewinnung des Silbers so ausserordentlich erschwert (da der Sand beim Schmelzen des Jodsilbers mit Soda ein Überschäumen durch Kohlensäureentwicklung fast unvermeidlich macht), alsdann ganz überflüssig. Durch fraktionierte Destillation wurde das Nitroäthan erhalten. Man erhält fast bei allen Versuchen 50 % der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint, dass bei der Reaktion nahezu gleiche Mengen von Äthylnitrit und Nitroäthan entstehen.

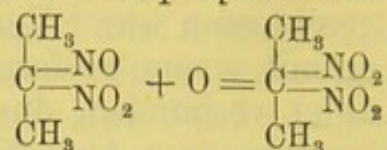
Die Darstellung von 2fach nitrierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe ist nur auf Umwegen möglich.

Man erhält beispielsweise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäres Nitropropan das Propyl-Pseudonitrol



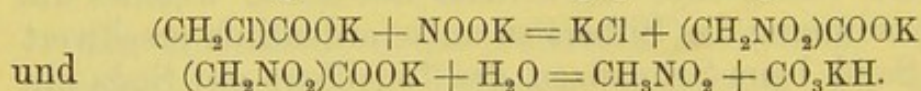


und dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäure (siehe auch weiterhin) in Dinitropropan über<sup>1</sup>



FORCRAND<sup>2</sup> hat aus bromessigsäurem Äthyl und Silbernitrit nitroessigsäures Äthyl gewonnen, die Flüssigkeit ist nach ihm so zersetzlich, daß er sie nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte.

PREIBISCH<sup>3</sup> hat auf Veranlassung KOLBES salpetrigsaures Kali auf monochloressigsäures Kali wirken lassen. 3 Teile des ersteren wurden auf 1 Teil des letzteren verwandt. Die Konzentration der Lösungen scheint ohne Einwirkung auf die Ausbeute zu sein. Des starken Schäumens halber nimmt man besser verdünntere Lösungen. Bei Anwendung von 100 g Monochloressigsäure bekommt man etwa die Hälfte, bei Verarbeitung größerer Mengen nur etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute an „Nitrokarbol“. Die sehr unbeständige Nitroessigsäure geht nämlich sofort in, wie wir heute sagen Nitromethan über, indem sich folgende Umsetzungsgleichungen vollziehen



Zu erwähnen wäre vielleicht noch, daß VILLIERS<sup>4</sup> durch Erwärmen von Äthylenbromid mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure das freie Tetranitroäthylenbromid erhalten hat, dessen Isolierung aber recht umständlich ist.

### Seltener zur Nitrierung verwendete Methoden.

Allgemein verwendbar ist die Methode, den zu nitrierenden Körper in Eisessig zu lösen, und in die Lösung die beim Erhitzen von Bleinitrat entstehenden Dämpfe einzuleiten.

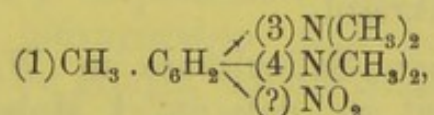
<sup>1</sup> MEYER und LOCHER. *B.* 7. 1617. — <sup>2</sup> *Cr.* 88. 974.

<sup>3</sup> *J. pr. Ch.* 310. — <sup>4</sup> *Cr.* 94. 1122.



Bereits erwähnt ist die Oxydation des Propyl-Pseudonitrols, eines Nitrosokörpers zum entsprechenden Nitrokörper. Diese Reaktion ist auch in der aromatischen Reihe verwertbar. SCHRAUBE<sup>1</sup> behandelte Nitrosodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung von Ferrieyankalium und mit einer solchen von Kaliumpermanganat. Auf beide Arten kam er zum Nitrodimethylanilin, welches er aus den Lösungen mit Äther extrahierte. Da das Nitrodimethylanilin sich nur schwer mit Äther ausschütteln läßt, empfiehlt WURSTER,<sup>2</sup> der die Methode mit Kaliumpermanganat wiederholte, die Masse auf dem Wasserbade zur Trockene zu bringen, und hernach mit Benzol ausziehen.

Auch Natriumnitrit vermag manchesmal in saurer Lösung nitrierend zu wirken. So liefs NIEMENTOWSKY<sup>3</sup> zu einer Lösung von Tetramethyldiamidotoluol in Eisessig Natriumnitritlösung fließen, so lange noch eine Trübung entstand. Die durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigte Abscheidung erwies sich statt des erwarteten Nitrosamins als Mononitrotetramethyldiamidotoluol



es hatte also einfache Nitrierung stattgefunden.

GOLDSCHMIDT<sup>4</sup> nitrierte Pyren in der Hoffnung, Isomere der bekannten Nitroprodukte zu erhalten, so, daß er in Äther gelöstes reines Pyren über eine mäßig konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit schichtete und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure einfließen liefs. Er erhielt aber nur bereits bekanntes Dinitropyren neben wenig Monoverbindung.

DENINGER<sup>5</sup> nitrierte ebenfalls mit Erfolg Amine und phenolartige Körper durch nascierende salpetrige Säure. Die Amine gehen hierbei natürlich durch Diazotierung in Phenole über.

<sup>1</sup> B. 8. 620. — <sup>2</sup> B. 12. 529. — <sup>3</sup> B. 20. 1890.

<sup>4</sup> M. Ch. 2. 580. — <sup>5</sup> J. pr. Ch. 148. 298.



Die Ausbeuten, welche sehr gute sein können, hängen durchaus von den Versuchsbedingungen ab. Für Anilin verfährt man am besten folgender Art. 10 g Anilin, 20 cem englische Schwefelsäure und 80 cem Wasser werden zusammengebracht und unter 15° abgekühlt. Dann setzt man ca. 300 g käufliches Natriumnitrit in 100 cem Wasser gelöst so zu, daß das erste Drittel unter Abkühlung, der Rest aber ziemlich rasch und ohne zu kühlen zufließt. Die Lösung wird in einem großen Gefäße in ein kochendes Wasserbad gestellt und sofort kochende mäßig verdünnte Schwefelsäure (50 cem Säure und 50 cem Wasser) so schnell als es die heftige Reaktion gestattet, zugegeben. Sobald die Reaktion vorüber, destilliert man mit Wasserdämpfen die entstandene Orthoverbindung ab. Durch Umkristallisieren aus Wasser oder Salzsäure gewinnt man aus dem Rückstand die Paraverbindung. Ausbeute 4,7 g Ortho und 3,3 g Paranitrophenol.

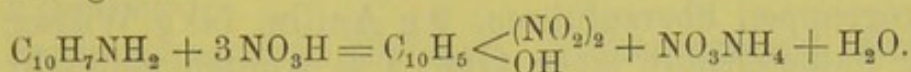
Arbeitet man mit Körpern, deren Parastelle besetzt ist, z. B. Parabenzidin oder Paratolidin, so wird die Ausbeute fast die theoretische, so lieferten 50 g Tolidin ca. 70 g Dinitrodikresol.

Suspendiert man Salicylsäure in Wasser und giebt soviel Natriumnitrit zu, daß auf 1 Molekül der ersteren 2 Moleküle Nitrit kommen, so löst sich nach und nach die Salicylsäure. Setzt man dann so lange konzentrierte Schwefelsäure zu, bis sich die Flüssigkeit auf 60° erwärmt hat, und erhitzt weiter auf dem Wasserbade, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von Salicylsäure und Nitrosalicylsäure ab, die Ausbeute an letzterer beträgt 80%. Noch bessere Ausbeute erzielt man beim Arbeiten in eisessigsaurer Lösung, aus 10 g Salicylsäure werden so 11 g Nitrosäure erhalten.

GRIESS wies im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Diazokörper nach, daß dieselben, wenn sie mit Salpetersäure erwärmt werden, in zweifach nitrierte Phenole übergehen. Kocht man also Amide mit überschüssiger Salpetersäure, so kann man Dinitrophenole erhalten.

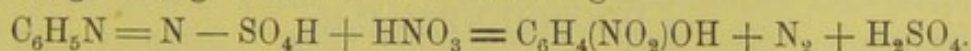


Zuerst hat BALLO<sup>1</sup> diese Reaktion gefunden, und bemerkt, daß sich Naphtylamin mit Salpetersäure von selbst erhitzt, und daß das Endprodukt der Einwirkung Binitronaphtol ist. BALLO stellte jener Zeit die merkwürdige Gleichung auf



Die Ausbeute ist bei dem Verfahren speciell bei diesem Körper eine so vorzügliche, daß er noch heute nach dieser Reaktion technisch dargestellt wird.

NÖLTING und WILD<sup>2</sup> versuchten dann, ob bei Anwendung von nur einem Molekül Salpetersäure auf den Diazokörper sich Monitrophenole bilden würden. Der Erfolg bestätigte ihre Erwartungen. Sie führten das Anilin in folgender Art in Monitrophenol über. 93 g desselben wurden in 150–200 g konzentrierter Schwefelsäure und 2 l Wasser gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Lösung wurden 69 g Natriumnitrit gegeben. Nach einiger Zeit wurden 119 g Salpetersäure von 1,335 spec. Gew. (= 63 g  $\text{HNO}_3$ ) hinzugegeben, und hierauf das Ganze am Rückflusskühler erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Nach Umkehrung des Kühlers destilliert man alsdann das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab, im Rückstand bleibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Von beiden Isomeren erhält man etwa die gleichen Mengen in vorzüglicher Ausbeute. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Paratoluidin gab ebenfalls gute, Orthotoluidin mäßige und Naphtylamin geringe Ausbeute.

FITTICA<sup>3</sup> nitrierte, um zur vierten (!) Nitrobenzoesäure zu kommen, seine Benzoesäure so, daß er 1 Molekül derselben in wasser- und alkoholfreiem Äther löste, und die mit 1 Molekül Äthylnitrat vermischte Lösung in konzentrierte nicht rauchende Schwefelsäure eintröpfeln

<sup>1</sup> *Z. Ch.* 1870. 51. — <sup>2</sup> *B.* 18. 1338. — <sup>3</sup> *J. pr. Ch.* 125. 189.

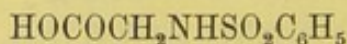


liefs. Es bildete sich auch viel Nitrobenzoësäureester u. s. w. Auf dieselbe Art nitrierte er auch Benzaldehyd.

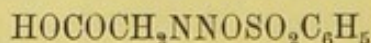
SANDMEYER<sup>1</sup> hat es nach seiner Methode sogar ermöglicht, Amidogruppen aromatischer Verbindungen in Nitrogruppen überzuführen, 9 g Anilin, 50 g Wasser und 20 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) wurden gemischt und allmählich unter Kühlung 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 g Wasser, zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde langsam in eine in einem Kolben befindlichen Kupferoxydulmischung gegossen, das ganze blieb eine Stunde stehen, weil die Stickstoffentwicklung so lange andauerte. Durch Destillation wurden schliesslich 5 g Nitrobenzol gewonnen.

Die zu derartigen Umsetzungen nötige Kupferlösung gewinnt er so: 50 g kristallisierter Kupfervitriol (2 Mol.) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker werden in 100 g Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g Natron in 60 g Wasser auf einmal zugesetzt. Sobald unter Umschütteln alles Kupfer in Kupferoxydul verwandelt ist, wird rasch abgekühlt und die Mischung zur Abstumpfung des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt.

Zum Schluss soll noch bemerkt werden, daß IHRFELDT<sup>2</sup> gefunden hat, daß bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfonamidoessigsäure



keine Nitro- sondern eine Nitrosoverbindung



entsteht.

<sup>1</sup> B. 20. 1494. — <sup>2</sup> B. 22. R. 692.



## Oxydation.

Als Oxydationsmittel haben etwa folgende Verwendung gefunden:

Arsensäure.

Bariumsuperoxyd, Bleioxyd, **Bleisuperoxyd**, **Braunstein**, **Brom**.

Chloranil, Chlorjod, Chlorkalk, Chlorsäure, **Chromsäure**, **Chromylchlorid**.

**Eisenchlorid**, Eisenoxydhydrat.

Hydroxylamin.

**Kaliumbichromat**, Kaliumchlorat, **Kaliumferri-**  
**cyanid**, Kaliumjodat, Kaliummanganat, **Kalium-**  
**permanganat**, Kupferlösung, Kupferoxyd, Kupfer-  
sulfat.

Luft.

**Magansuperoxyd**.

**Natriumbichromat**, Natriumnitrit, Natronkalk,  
Nitrobenzol.

Ozon.

Platinchlorid, platinierter Asbest, Platinschwarz.

Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd.

**Salpetrige Säure**, **Salpetersäure**, Sauerstoff, Silber-  
nitrat, Silberoxyd.

**Wasserstoffsuperoxyd**, Wasser (Anlagerung von).

Zinkpermanganat, Zinnchlorid,

sowie Oxydation durch Umlagerung.

Die große Zahl der praktisch versuchten Oxydationsmittel beweist, wie verschieden sich die organischen Körper gegenüber oxydierenden Agentien verhalten, und läßt es leicht verständlich erscheinen, daß häufig je nach der Wahl der Mittel ganz verschiedene Oxydationsprodukte erhalten werden. LIEBEN<sup>1</sup> hat wohl zuerst darüber einige Versuche anstellen lassen. So liefs er durch REICHARDT die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf lösliche Stärke untersuchen. Kaliumpermanganat

<sup>1</sup> B. 8. 1020



in neutraler, alkalischer, saurer Lösung, ferner Chromsäure wirken zwar energisch ein, geben jedoch nur unerquickliche braune Produkte. Nicht besser ging es bei der Einwirkung von Chlor und Kupferlösung. Dagegen konnte durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und nachheriger Behandlung mit Silberoxyd Dextronsäure erhalten werden. Verdünnte Salpetersäure lieferte in der Wärme Kohlensäure und Oxalsäure; rauchende Salpetersäure gab eine Mononitrostärke.

Auch ist seit langem bekannt, daß Metaxylol von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen vom Chromsäuregemisch zu Isophthalsäure oxydiert, während Paraxylol von ersterem Reagenz in Paratoluylsäure und durch letzteres in Terephthalsäure umgewandelt wird.

Der Besprechung der einzelnen Mittel sei noch folgendes vorangeschickt.

Ist der anfangs durch die Oxydation entstehende Körper durch Weiteroxydation leicht zerstörbar, so überschichtet man die wässrige Lösung mit einem passend gewählten Ausschüttelungsmittel, und entzieht nach jedesmaligem Zusatz des Oxydationsmittels den entstandenen Körper durch Ausschütteln der weiteren Einwirkung. In solchen Fällen kann die Zugabe von Eis, um die Temperatur niedrig zu erhalten, von großem Nutzen sein.

Ist der oxydierte Körper mit Wasserdämpfen flüchtig, so wird man diese während der Zugabe des Oxydationsmittels durch die Flüssigkeit leiten.

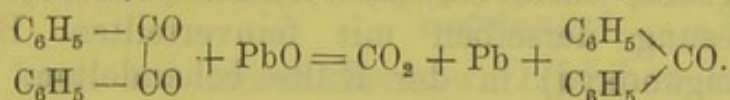
Die **Arsensäure** wird, zumal man meist mit ändern Mitteln zu denselben Resultaten kommen kann, ihrer Giftigkeit halber nur selten angewendet. Will man sich ihrer bedienen, so geschieht es etwa in der Art, wie sie ehemals zur Fuchsindarstellung Verwendung fand. Man mengte ein Gemisch von Anilin und Toluidin<sup>1</sup> mit etwa 1½ Teilen syrupdicker Arsensäurelösung vom spec. Gew. 2,06 und erhitzte das weiße Gemenge der entstandenen Arseniate langsam auf 180 bis 190°.

<sup>1</sup> FRIEDLÄNDER. *Farbenfabrikation* 31.



Das **Bariumsuperoxyd** ist von LIPPMANN<sup>1</sup> zur Darstellung organischer Hyperoxyde benutzt worden. 24 g trockenes Bariumhyperoxydhydrat wurden allmählich in Benzoylchlorid eingetragen und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Masse zur Lösung des Chlorbariums mit Wasser verrührt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat die Benzoësäure entfernt, und der Rückstand dreimal mit viel kochendem Äther extrahiert, bis das ungelöste beim Erhitzen auf dem Platinblech ruhig abbrannte. Er gewann so 53 bis 65 % der theoretischen Ausbeute an Benzoylhyperoxyd.

Mit **Bleioxyd** oxydiert man so, daß man die zu oxydierende Substanz mit dem Oxyd mischt und aus einer Retorte destilliert, oder sie über das erhitzte Oxyd leitet. Als WITTENBERG und V. MEYER<sup>2</sup> z. B. Benzildampf über erhitztes Bleioxyd leiteten, erhielten sie so Benzophenon



Die oxydierende Eigenschaft des **Bleisuperoxydes**<sup>3</sup> wird meist so zur Geltung gebracht, daß man alkalische Lösungen des zu oxydierenden Körpers in der Kälte damit zusammenbringt oder damit kocht. So werden z. B. nach einem Patent<sup>4</sup> 100 Teile einer Leukosulfosäure in 400 Teilen Wasser und 31 Teilen Natronlauge von 40° B gelöst. Andererseits werden 120 Teile Bleisuperoxyd von 34 % Gehalt an PbO<sub>2</sub> mit 1500 Teilen Wasser fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zuerst die unter 20° abgekühlte Lösung der Leukosulfosäure, sodann eine 20° kalte Auflösung von 45 Teilen Schwefelsäure von 66° B in 300 Teilen Wasser schnell hinzulaufen

<sup>1</sup> M. Ch. 5. 561. — <sup>2</sup> B. 16. 502.

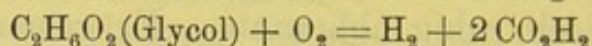
<sup>3</sup> Bleisuperoxyd erhält man nach FEHRMANN (B. 15. 1882) am reinsten durch Versetzen einer konzentrierten warmen Chlorbleilösung (50—60°) mit Chlorkalklösung, von der man so lange zugiebt, bis sie in einer filtrierten Probe keine braune Färbung mehr erzeugt. Nach dem Filtrieren wäscht man unter Luftabschluß gut aus. Trocken bildet es ein fast schwarzes Pulver, doch läßt es sich am besten im feuchten Zustande aufbewahren.

<sup>4</sup> D. R. P. 50782.



gelassen. Nach kurze Zeit fortgesetztem Rühren wird das Oxydationsprodukt mit einer Auflösung von 30 Teilen Soda in 200 Teilen Wasser neutralisiert. Vom Bleiniederschlag wird abfiltriert und aus dem Filtrat der Farbstoff mit festem Kochsalz ausgefällt.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von GLÄSER und MORAWSKY,<sup>1</sup> daß Bleisuperoxyd, wenn es auf stark verdünnte alkalische Lösungen von Alkohol, Glycol, Rohrzucker etc. wirkt, nach der Gleichung



Veranlassung zur reichlichen Bildung von Wasserstoffgas und Ameisensäure giebt.

**Braunstein** wird zu Oxydationen seltener als das künstliche Mangansuperoxyd und dessen Hydrat verwendet. E. und O. FISCHER<sup>2</sup> oxydierten damit die Leukobase des Malachitgrüns, indem sie die verdünnte schwach schwefelsaure Lösung derselben mit feinverteiltem Braunstein (oder Manganoxyd) in der Kälte behandelten. Zu sehr auffälligen Resultaten kam CARIUS<sup>3</sup> mit diesem Mittel. Als er nämlich Kolben mit einem völlig erkalteten Gemisch von 600 g reiner Schwefelsäure und 120 g Wasser, 100 g Benzol und 100 g feingepulvertem Braunstein beschickte, und diese schüttelte, bis sich eine Emulsion bildete, — wobei er durch Einstellen in Wasser dafür sorgte, daß die Temperatur nicht über 20° stieg, — hatten sich nach einigen Tagen namentlich folgende Oxydationsprodukte gebildet; Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure. Eine sichere Erklärung dieses Vorganges ist bisher nicht gegeben worden.

**Brom** wird sowohl in wässriger als auch in alkalischer Lösung zu Oxydationen verwendet, und liefert Produkte, welche oftmals mit andern Mitteln nicht zu erhalten sind. So kamen FISCHER und MEYER<sup>4</sup> zur Laktobionsäure, als sie 1 Teil Milchzucker in 7 Teilen Wasser lösten und dazu bei Zimmertemperatur 1 Teil flüssiges Brom gaben. Bei öfterem Umschütteln löste sich das letztere im Laufe

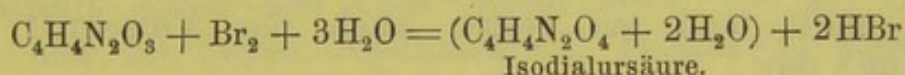
<sup>1</sup> *M. Ch.* 10. 578. -- <sup>2</sup> *B.* 12. 796. — <sup>3</sup> *Ann.* 148. 51.

<sup>4</sup> *B.* 22. 362.



von 1—2 Tagen. Nach weiteren 2 Tagen wird der grössere Teil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom abgetrieben, und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Kühlung zu Bromwasserstoff reduziert. Der größte Teil von diesem wurde durch Kochen mit Bleiweiß, der Rest mit Silberoxyd entfernt, nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleibt ein Filtrat, welches die Laktobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$  enthält.

BEHREND und ROOSEN<sup>1</sup> übergossen 4 g Isobarbitursäure mit 30 ccm Wasser und fügten unter lebhaftem Umrühren so lange Brom zu, bis bleibende Rotfärbung eintrat. Aus der Lösung erhält man quantitativ teils durch Auskristallisieren, teils durch Verdunsten über Schwefelsäure das Oxydationsprodukt, die Isodialursäure



Man kann bei dieser Art der Oxydation sehr leicht zu bromhaltigen Körpern kommen, wie es PRAGER<sup>2</sup> bei einem Oxydationsversuch von *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff erging.

Mittels Brom in alkalischer Lösung kamen FISCHER und TAFEL<sup>3</sup> zum Glycerinaldehyd. Zu dem Zweck werden 10 Teile Glycerin mit 60 Teilen Wasser vermischt, dann 35 Teile kristallisierte Soda in dem Gemisch warm gelöst, und in die auf 10° abgekühlte Lösung 15 Teile Brom auf einmal eingegossen. Das letztere löst sich beim Schütteln leicht auf, nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Darauf wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert, und das in Freiheit gesetzte Brom durch schweflige Säure reduziert. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge fällt Phenylhydrazin den Aldehyd als Glycerosazon. (Synthese künstlicher Zucker.)

FISCHER und HESS<sup>4</sup> oxydierten Methyldol durch Natriumhypobromit zu Methylpseudoisatinsäure, dabei bildet sich zuerst ein Halogenderivat des Methyldols,

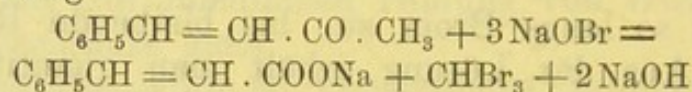
<sup>1</sup> Ann. 251. 242. — <sup>2</sup> B. 22. 2993. — <sup>3</sup> B. 20. 3385.

<sup>4</sup> B. 17. 563.



welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali direkt in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

Oxydationen mit Brom in alkalischer Lösung vermögen geradezu quantitativ zu verlaufen, wie es die Angaben eines Patentes<sup>1</sup> erweisen. Darnach werden 15 Teile Benzylidenaceton mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 650 Teilen 4%iger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; sobald in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann, hat sich die Umsetzung in Zimmtsäure vollzogen, sie verläuft nach der Gleichung



(siehe auch bei Chlorkalk).

Das jetzt häufig zu Oxydationen verwendete **Chloranil** stellt man am besten nach der Vorschrift von GRÄBE<sup>2</sup> dar.

Man bringt gewöhnliche rohe Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in eine Schale und trägt ein Gemenge von 1 Teil Phenol und 4 Teilen Kaliumchlorat nach und nach ein, indem man die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützt. Es scheiden sich hierbei sehr bald rot gefärbte Kristalle auf der Oberfläche aus. Nachdem man obiges Gemenge eingetragen hat, giebt man noch so lange Kaliumchlorat in kleinen Portionen zu, bis die rote Farbe der Kristalle in eine gelbe übergegangen ist. Man wäscht alsdann zuerst mit Wasser aus, und entfernt nachher mittelst kalten Alkohols die schmierigen Beimengungen. Das Ausziehen mit Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis er ungefärbt abläuft. Die so erhaltenen gelben Kristalle von „Chloranil“ bestehen aus einem Gemenge von Tetra- und Trichlorchinon. Reines Chloranil ist bekanntlich Tetrachlorchinon.

Man benutzt dasselbe meist in Alkohol<sup>3</sup> oder in Eisessig<sup>4</sup> gelöst, resp. in alkoholischer mit Essigsäure an-

<sup>1</sup> D. R. P. 21162. — <sup>2</sup> Ann. 146. 8. — <sup>3</sup> B. 20. 515.

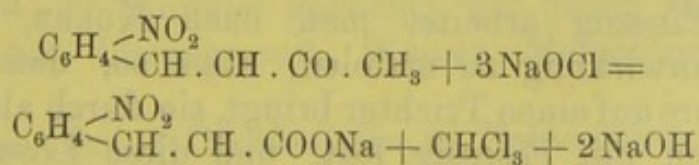
<sup>4</sup> B. 19. 760.



gesäuerter Lösung. So wird nach LEVI die Leukobase des Thiophengrüns das Tetramethyldiamidodiphenylthiänylmethan durch eine alkoholische Lösung des Chloranils in Thiophengrün übergeführt. Malachitgrün<sup>1</sup> entsteht durch Erwärmen des von Chlorzink befreiten Kondensationsproduktes von Benzaldehyd mit Dimethylanilin mit  $\frac{1}{2}$ –1 Teil Chloranil auf 50–60°. Aus der Farbstoffschmelze wird durch warme verdünnte Natronlauge das Chloranil resp. dessen Reduktionsprodukte, gechlorte Hydrochinone, entfernt.

**Chlorjod** ist von POIRRIER und CHAPPAT<sup>2</sup> zur Oxydation von Methylanilin empfohlen worden. Man verwendet es entweder, nachdem es mit dem 5–6 fachen seines Gewichtes an Wasser versetzt ist, oder benutzt ein dasselbe erzeugendes Gemisch (?). Nach der Specialvorschrift sollen 100 Teile Methylanilin mit 20 Teilen Jod und 20 Teilen Kaliumchlorat behandelt, oder auf 1 Teil Methylanilin 3 Teile Jodquecksilber und 1 Teil Kaliumchlorat genommen werden.

Die Verwendung des **Chlorkalks** als Oxydationsmittel entspricht ganz der des Broms in alkalischer Lösung. Auch hier kann man leicht zu chlorhaltigen Körpern kommen (siehe den Abschnitt über das Chlorieren). Nach dem bereits erwähnten Patent<sup>3</sup> erwärmt man z. B. 20 Teile Orthonitrobenzylidenaceton mit 800 Teilen einer 3%igen wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (aus Chlorkalk und Soda herzustellen), bis sich in der Flüssigkeit keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läßt. Nach der Gleichung



erhält man in quantitativer Ausbeute Orthonitrozimmtsäure. Sobald sich die durch die Gleichung ausgedrückte Umwandlung des Ketons in die Zimmtsäure vollzogen

<sup>1</sup> D. R. P. 11412. — <sup>2</sup> Französ. Brevet 71970.

<sup>3</sup> D. R. P. 21162.



hat, trennt man das gebildete Chloroform von der Flüssigkeit, versetzt diese mit verdünnter Schwefelsäure, und reinigt die ausgeschiedene Zimmtsäure durch Umkristallisieren.

MEYER und BELLMANN<sup>1</sup> wollten die oxydierende Wirkung von Chlorkalk auf Isatosäure bei Ausschluss von Wasser untersuchen, und schwemmten ihn zu dem Zweck in Chloroform auf. Neben viel Harz erhielten sie eine isomere Isatosäure.

Die **Chlorsäure** ist ein selten benutztes Oxydationsmittel, weil sie die Körper gar zu leicht geradezu verbrennt, wie es in letzter Zeit wieder PRAGER beim *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff beobachtete. Das Handelsprodukt enthält übrigens von seiner Darstellung her stets etwas Baryt, weil dieselbe nur so gefahrlos ausführbar ist.

Ein dagegen außerordentlich viel verwendetes Oxydationsmittel besitzen wir in der **Chromsäure**, die entweder als solche, oder nachdem sie aus ihren Salzen durch Schwefelsäure freigemacht ist (siehe weiterhin) Verwendung findet.

Die wässrige Lösung der Chromsäure läßt bei ihrer Verwendung Chromoxyd ausfallen, was unbequem ist; ja selbst störend wirkt, wenn es sich um Oxydation organischer Säuren handelt, die sich teilweise mit dem ausfallenden Chromoxyd verbinden werden.

Man verwendet deshalb fast immer Lösungen von Chromsäure in Eisessig, oder säuert wässrige Lösungen mit Schwefelsäure an.

Mit Eisessig arbeitet man nach KOLBE,<sup>2</sup> um eine ruhige Einwirkung zu erzielen, etwa so, daß man die Chromsäure auf einen Trichter bringt, sie durch allmähliches Übergießen mit Eisessig löst, und diese Lösung zu der zu oxydierenden Substanz fließen läßt.

Nach GRÄBE<sup>3</sup> löst man den zu oxydierenden Körper in einem Kölbchen in Eisessig auf, dessen Hals etwas ver-

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 141. 29. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 138. 469.

<sup>3</sup> *Ann.* 201. 350.



engt ist, an welcher Stelle sich ein Platinkonus befindet. Beim Sieden des Eisessigs wird die auf den Konus geschüttete Chromsäure allmählich gelöst, und fließt mit der kondensierten Essigsäure ins Kölbchen.

DORSCH<sup>1</sup> löste seine Verbindung in einer Kochflasche in Eisessig auf, und kühlte in einer Kältemischung, bis der Eisessig anfang an den Wänden zu erstarren. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, die berechnete Menge Chromsäure hineingeschüttet und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Kältemischung sich allmählich bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde erst auf 40—50 dann 70—80° erwärmt, und schliesslich durch Eingießen in stark verdünnte kalte Schwefelsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure scheint ein genaues Einhalten der „Molekularen Mengen“ besonders empfehlenswert. Wenigstens berichtet HOLM,<sup>2</sup> dass, als er Dibromfluoren in Eisessig gelöst, genau mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid oxydierte, er ein Dibromfluorenketon vom Schmelzpunkt 142,5 erhielt. Wandte er aber einen geringen Überschuss von Chromsäure an, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation des Ketons.

Auch ist es nicht immer gleichgiltig, ob man in eisessigsaurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet, wie aus den Untersuchungen von FISCHER und VAN LOO<sup>3</sup> folgt.

Als sie  $\beta$ -Dichinolylin in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure, die sehr allmählich zugegeben wurde, längere Zeit gekocht hatten (auf 5 g wurde 15—20 Stunden gekocht), fiel durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser Metachinolinkarbonsäure aus.

Als sie aber  $\beta$ -Dichinolylin in Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser) lösten und tropfenweise mit einer konzentrierten Chromsäurelösung versetzten, und die langsam in der Kälte vor sich gehende Oxydation schliesslich durch Erwärmen

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 141. 45. — <sup>2</sup> *B.* 16. 1081. — <sup>3</sup> *B.* 19. 2474.



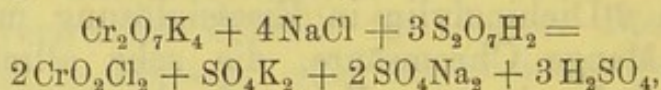
unterstützt hatten, schied sich beim Erkalten ein kristallisierter Körper ab, der sich nach dem Reinigen als Pyridilchinolinkarbonsäure erwies.

Da in beiden Fällen dasselbe oxydierende Agens verwendet wurde, ist es also lediglich das Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Resultats bewirkt. Das dürfte wohl auch bei der Oxydation der natürlichen Alkaloide mit Chromsäure, die ja in neuerer Zeit so häufig ausgeführt wird, zu berücksichtigen sein.

Das **Chromylchlorid** als oxydierendes Agens für organische Stoffe verdanken wir ETARD,<sup>1</sup> indem seine Untersuchungen lehrten, daß ihm die merkwürdige Eigenschaft zukommt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe, die ihrerseits substituiert sein können, in die Aldehydgruppe überzuführen, also Nitrotoluol beispielsweise zu Nitrobenzaldehyd zu oxydieren. Hierdurch ist nunmehr die Synthese dieser Körperklasse direkt aus Kohlenwasserstoffen ermöglicht. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion entsteht immer eine Verbindung von der Formel  $x \cdot 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , worin  $x$  einen aromatischen Kohlenwasserstoff bedeutet, diese verliert leicht  $2\text{HCl}$ . Es bildet sich  $x - 2\text{H} \cdot 2\text{CrO}_2\text{Cl}$ , welches durch Wasser zersetzt Aldehyde liefert.

Manchesmal wird bei der Reaktion auch der Kern angegriffen, dann bilden sich Chinone.

ETARD gewinnt das Chromylchlorid nach der Gleichung

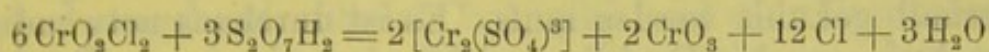


indem er rauchende Schwefelsäure, Kochsalz und Kaliumbichromat zur Darstellung von etwa 2 kg der Verbindung in einen Kolben von 4—5 l Kapazität im Verhältnis der Gleichung zusammengiebt. Während der Reaktion entweicht fortwährend Chlor. Die Destillation wird unterbrochen, wenn der Inhalt des Kolbens zu schäumen beginnt. Die Ausbeute beträgt dann 70 % der Theorie. Der Verlust schreibt sich daher, daß, wie das entweichende

<sup>1</sup> *Ann. Ch. Ph.* 1881, 218.



Chlor anzeigt, eine Nebenreaktion, deren Verlauf die Formel



ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.

Die Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure ist außerordentlich heftig, wie es WALTER<sup>1</sup> zu seinem Schaden erfuhr, als er sie auf Äthylalkohol wirken lassen wollte. Die energische Reaktion führte zur Entzündung und Explosion des Gemisches, worüber er fast das Augenlicht verlor. Später hat noch CARSTANJEN<sup>2</sup> damit gearbeitet, aber ohne grossen Erfolg, da er Eisessig als Verdünnungsmittel benutzte. Das beste Verdünnungsmittel, und auf dieses kommt bei der Reaktion, wie es scheint, alles an, ist wie ETARD gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff. Man löst nach ihm z. B. Toluol und Chromylchlorid zu je 10 % in Schwefelkohlenstoff und gießt dann allmählich die Säurelösung in die Toluollösung. Falls es nötig, kühlt man, da der Schwefelkohlenstoff nicht kochen soll.

Man setzt so lange zu als noch Entfärbung eintritt, was besser ist als die theoretische Menge zu nehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mit Wasser zersetzt, und liefert so Benzaldehyd. Nitrobenzol so behandelt wird zu Nitrochinon oxydiert.

Es sollen hier noch die sehr genauen Angaben BORNEMANN<sup>3</sup> über die Darstellung des Metatoluylaldehyds nach diesem Verfahren wiedergegeben werden, welche zugleich beweisen, daß selbst die ETARDSche Art zu arbeiten nicht jede Explosionsgefahr ausschließt.

Er verdünnte 35 Teile reines Metaxylol entsprechend etwas mehr als 1 Molekül und 100 Teile Chromylchlorid entsprechend 2 Moleküle mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 15:100 und fügte die Chromylchloridlösung in Portionen von 10—15 g der Xylollösung hinzu. Nach einiger Zeit lagert sich am Boden des Gefäßes unter

<sup>1</sup> *Ann. Ch. Ph.* 66. 387. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 110. 51.

<sup>3</sup> *B.* 17. 1464.



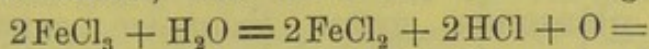
Verschwinden der roten Farbe ein kristallinischer brauner Niederschlag ab. Es tritt dabei starke Erwärmung ein, weshalb gekühlt werden muß. Es ist durchaus notwendig, im Anfange der Reaktion nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladebraunen Nuancierung gewichen, und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Andernfalls können unliebsame Explosionen eintreten. Nach Verlauf von 7 Stunden konnte die letzte Portion hinzugegossen werden. Nach weiteren 12 Stunden hatte sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt, und war die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden. Der Niederschlag wurde auf einem mit Glaswolle versehenen Trichter abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen. Alsdann bringt man ihn in einen Kolben, der auf dem Wasserbade angewärmt wird, während eine Luftpumpe den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff durch ein durch den Stopfen geführtes Rohr absaugt. Nach 45 Minuten kam er so zu einem völlig trockenen sehr hygroskopischen Pulver. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht ratsam, da dabei leicht eine stürmische Gasentwicklung eintritt, die den Kolben zersprengt. Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen, und zerfällt dabei in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören, und den Aldehyd unmittelbar darnach durch Destillation im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen. Behufs weiterer Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitverbindung über. Die ätherische Lösung würde man zu dem Zweck mit einer sehr konzentrierten Lösung des Bisulfits kräftig durchschütteln.

Nur bei Beachtung aller der angeführten Vorsichtsmaßregeln erhält man nach BORNEMANN befriedigende Resultate.



RICHTER<sup>1</sup> hat in ähnlicher Art den Paranitrobenzaldehyd dargestellt. Dagegen gelang es nicht vom Dinitrotoluol ausgehend mittelst Chromylchlorid zum Dinitrobenzaldehyd zu kommen. ETARD selbst giebt an, daß sein Oxydationsmittel bei Säuren, wie Benzoësäure etc. (und ebenso bei Essigsäure) zu keinem brauchbaren Resultate führt.

**Eisenchlorid** verwendet man zu Oxydationszwecken meist in wässriger Lösung, indem man mit dieser, wenn in der Kälte keine Reaktion eintritt, kocht. Dabei ist jedoch zu beachten, daß nach der Gleichung



hierbei stets Salzsäure frei wird. In folgender bewundernswerten Weise vermied BAEYER<sup>2</sup> diese sich als störend erweisende Nebeneigenschaft des Oxydationsmittels.

Zur Darstellung des Indoxanthinsäureäthers eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureäthers mittelst Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureäther zersetzt und die Reaktion außerdem bei einem intermediären Körper stehen bleiben kann. Zwecks Oxydation wurde 1 Teil Indoxylsäureäther in 4 Teilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Teilen käuflichem kristallisierten Eisenchlorid. Diese Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Teilen kristallisiertem Eisenchlorid in 4 Teilen Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Hierauf wird mit einer beträchtlichen Menge 60° warmen Wassers verdünnt, und die gelbgewordene Lösung vom Eisenoxydhydrat abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt.

Auch Lösungen von Eisenchlorid in Eisessig werden verwendet. Von Dianin ist das Eisenchlorid als ausgezeichnetes Mittel der Oxydation von Naphtolen zu Dinaphtolen erkannt worden. WITT<sup>3</sup> löste daraufhin 10 g Paratolylnaphtylamin in 40 cem Eisessig, mischte

<sup>1</sup> B. 19. 1061. — <sup>2</sup> B. 15. 775. — <sup>3</sup> B. 21. 728.



mit einer Lösung von 10 g festem Eisenchlorid in ebenfalls 40 ccm Eisessig, kochte kurze Zeit, und kam so in der That zu dem gesuchten Körper der Dinaphtylreihe. Die Ausbeute betrug aber nur 4 g.

(Chromsäure z. B. erzeugte weder in der Kälte noch in der Wärme Spuren der Dinaphtylbase.)

**Eisenoxydhydrat**<sup>1</sup> ist zur Oxydation von Leukobasen empfohlen worden. Eine innige Mischung z. B. von 1 Teil salzsaurem Leukanilin mit einem Überschufs von Eisenoxydhydrat soll in offenen oder geschlossenen Gefäßen so lange auf 120—160° erhitzt werden, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser geht der entstandene Farbstoff in Lösung, aus welcher er durch Ausfällen abgeschieden wird.

Die oxydierende Eigenschaft des **Hydroxylamins** ist verschiedentlich beobachtet worden. So teilt MEYER<sup>2</sup> mit, daß Hydroxylamin auf das Oxanthranol — die Verbindung wurde in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure 2—3 Stunden auf 160—170° erhitzt — wesentlich oxydierend wirkt, indem neben Salmiak Antrachinon gebildet wird, von dem ein Teil gleichzeitig in eine Oxyimidoverbindung übergeht.

Krokonsäure<sup>3</sup> ist durch Hydroxylamin in das Pentoxim der Leukonsäure verwandelt worden, welchem Vorgange ebenfalls eine Oxydation zu Grunde liegt. Häufig geht aber die Wirkung des Mittels selbst unter den angegebenen Bedingungen in ganz anderer Richtung vor sich,<sup>4</sup> so daß es als Oxydationsmittel kaum in Betracht kommen kann.

Das **Kaliumbichromat**, welches aber neuerdings sehr zweckmäßig durch das Natriumbichromat (siehe dort) immer mehr verdrängt wird, bildete, nachdem die Chromsäure aus ihm durch verdünnte Schwefelsäure, etwa 1 : 3, in Freiheit gesetzt war, unter dem Namen Chromsäuregemisch eines der am häufigsten zur Verwendung kommen-

<sup>1</sup> D. R. P. 19484. — <sup>2</sup> J. pr. Ch. 137. 497. — <sup>3</sup> B. 19. 305

<sup>4</sup> B. 20. 614.



den Oxydationsmittel. Das so erhaltene Gemisch setzt man dem zu Oxydierenden zu, oder läßt es in dünnem Strahle zufließen, worauf man die Reaktion sich in der Kälte vollziehen läßt, oder wenn nötig auch längere Zeit die Einwirkung durch Kochen unterstützt.

Die Wirksamkeit berechnet man unter der Annahme, daß die Chromsäure bei der Reaktion in Chromoxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  übergeht.

Die seiner Zeit von FITTIG<sup>1</sup> geäußerte Ansicht, daß alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht die für die Meta- und Paraverbindungen charakteristischen Oxydationsprodukte liefern, sondern ganz zerstört werden, kann nach einzelnen im Laufe der Jahre gemachten Beobachtungen nicht mehr voll aufrecht erhalten werden.<sup>2</sup>

Die genauere Art des Arbeitens mit dem Chromsäuregemisch siehe beim Natriumbichromat.

**Kaliumchlorat** ist namentlich bei Gegenwart von Salzsäure als Oxydationsmittel<sup>3</sup> verwendet worden. Man beachte aber, daß es auch chlorierend wirken kann. PRAGER<sup>4</sup> löste z. B. 5 g *n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff in 50 ccm eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Molekül  $\text{KClO}_3$  auf 1 Molekül Basis) unter geringem Erwärmen hinzu, worauf sich das Oxydationsprodukt nach längerem Stehen der Flüssigkeit teils in weißen Kristallen, teils als braunes Harz abschied, welches beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls die weißen Kristalle gab.

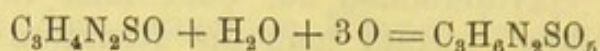
ANDREASCH<sup>5</sup> übergoss 5 g Sulfhydatoïn mit 50 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,08 und trug in 5 Portionen 4,2 g Kaliumchlorat ein. Eine etwaige zu heftige von Chlorentwicklung begleitete Reaktion verhinderte er durch sofortiges Abkühlen. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmaßregel löste sich alles ohne merkbare Chlorentwicklung und die farblose Flüssigkeit trübte sich

<sup>1</sup> Z. Ch. 1871. 179. — <sup>2</sup> REMSEN, Am. Ch. 1. 36.

<sup>3</sup> M. Ch. 4. 134. — <sup>4</sup> B. 22. 2994. — <sup>5</sup> B. 13. 1423.



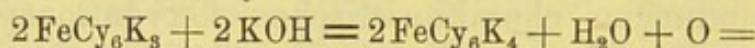
bald durch ein abgeschiedenes Kristallmehl. Nach der Gleichung



war das Sulfhydantoïn zur Carbamidsulfonessigsäure oxydiert worden.

Die Ausbeute an Kalisalz betrug im Durchschnitt 70% vom Gewichte des verwendeten Sulfhydantoïns, doch müssen die angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kalisalz erhalten wird.

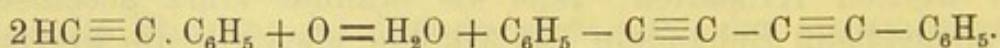
Das **Kaliumferricyanid** ist ein in alkalischen Lösungen zu verwendendes Oxydationsmittel. Nach der Gleichung



geht es hierbei bei Gegenwart von Alkali in Kaliumferrocyanid über, und schlägt infolgedessen die tiefrote Farbe des ersteren in die schwachgelbe des letzteren um.

Für gewöhnlich verwendet man als Alkali Kalium- oder Natriumhydroxyd, sollten diese aber den zu oxydierenden Körper resp. das Endprodukt angreifen, so nimmt man eine Lösung von Natriumkarbonat.

BAEYER<sup>1</sup> oxydierte Phenylacetylen zu Diphenyldiacetylen, indem er die 1 Molekül des Acetylens entsprechende Menge der Kupferverbindung desselben in eine kalt gesättigte und mit 1 Molekül Kali versetzte Lösung von 1 Molekül Ferricyankalium eintrug, und 24 Stunden stehen liefs. Der Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol extrahiert.



Doch arbeitet man auch gelegentlich mit einem großen Überschufs des Oxydationsmittels, so löste NOYES<sup>2</sup> 50 g Kaliumferricyanid und 23 g Ätzkali in 200 g heißem Wasser, gab 2 g Nitrotoluol zu und kochte 2—3 Stunden am Rückflusskühler. Es bildete sich Ortho- und Paranitrobenzoësäure. Toluol wird von dem Mittel nur äußerst schwer oxydiert. Bemerkenswert erscheint, daß er<sup>3</sup> mit der gleichen Menge 25 mal mehr Paranitrotoluol als Toluol oxydieren konnte.

<sup>1</sup> B. 15. 57. — <sup>2</sup> B. 16. 53. — <sup>3</sup> B. 16. 2296.



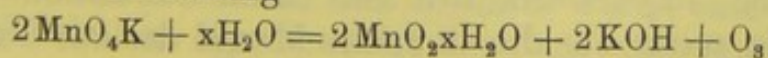
**Kaliumjodat** hat in mit Schwefelsäure versetzter Lösung als Oxydationsmittel Verwendung gefunden.

**Kaliummanganat** ist von BAEYER zur Oxydation solcher Körper verwendet worden, welche durch Kaliumpermanganat sogleich weiter zersetzt werden, indem es weit schwächer als dieses wirkt. Man erhält eine Lösung desselben durch Zusatz einer nicht zu grossen Menge Alkohol zu einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat.

FAHLBERG und LIST<sup>1</sup> fanden, dass sich die Darstellung der Orthosulfaminbenzoësäure am einfachsten gestaltet, wenn man Orthotoluolsulfamid mit alkalischer Manganatlösung oxydiert. Sie erhielten dieses Oxydationsmittel durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Kali und 1 Teil Braunstein und Auflösen der Schmelze in Wasser. Der Gehalt an Manganat lässt sich leicht durch Titration mit Oxalsäure ermitteln. Man wendet zweckmässig einen Überschuss an Manganatlösung an. Die Oxydation vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen Stunden. Den Überschuss an Manganat zerstört man schliesslich durch Zugabe von Alkohol. Durch Ausschütteln der Lösung, die nach dem Abfiltrieren vom Braunstein, durch Säurezusatz fast neutralisiert und dann stark eingedampft war, erhielten sie eine der theoretisch möglichen Menge nahezu gleichkommende Ausbeute.

Im Gegensatz zu dem ausser in den angeführten Specialfällen kaum jemals verwendeten Kaliummanganat ist das **Kaliumpermanganat** nun dasjenige Oxydationsmittel, das an Häufigkeit der Anwendung alle andern überragt. Seine Verwendbarkeit in neutraler, alkalischer und saurer Flüssigkeit, sowie seine Eigenschaft, sich bei der Oxydation zu entfärben, wodurch der Endpunkt seiner Wirksamkeit meist sehr leicht erkannt werden kann, sind Vorzüge, die seine häufige Verwendung erklärlich machen.

Verwendet man es in neutraler Lösung, so zerfällt es nach der Gleichung



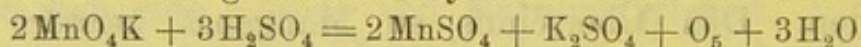
<sup>1</sup> B. 21. 243.



in den oxydierend wirkenden Sauerstoff, sich abscheidendes Mangansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd. Ist dieses letztere störend, so leitet man während des Zusatzes des Permanganats, welches man für gewöhnlich langsam zufließen läßt, Kohlensäure durch die Lösung (siehe weiterhin). Man hört mit der Zugabe der Permanganatlösung auf, wenn nach längerer Zeit (auch bis 24 Stunden) keine Entfärbung mehr eintritt. Man verwendet im allgemeinen Permanganatlösungen, welches ca. 40 g des kristallisierten Salzes im Liter enthalten.

Das Verfahren bei der Oxydation alkalischer Flüssigkeiten entspricht ganz dem bei neutralen Lösungen zu befolgenden, und berechnet man in beiden Fällen den theoretischen Wirkungswert des Oxydationsmittels unter dem Gesichtspunkte, daß sich Mangansuperoxydhydrat in den betreffenden Flüssigkeiten ausscheidet.

Arbeitet man dagegen in sauren Lösungen, so wird das Mangan als gelöstes Oxydul in Rechnung zu ziehen sein, denn dann geht die Oxydation nach der Gleichung



vor sich. Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten, daß man abwechselnd Säure und Permanganat zugiebt, nicht etwa die ganze Säuremenge von vornherein zusetzt.

Die Art seiner Wirksamkeit ist natürlich eine je nach den Bedingungen, unter welchen es Verwendung findet, variierende. Als FAHLBERG und LIST<sup>1</sup> Orthotoluolsulfamid in neutraler Lösung damit oxydierten, erhielten sie Benzoësäuresulfinid, und in dem Maße, wie bei der Zersetzung des Permanganates freies Alkali entstand, bildete sich Orthosulfaminbenzoësäure.

Als sie ihr Ausgangsmaterial in stark alkalischer Lösung mit Permanganat behandelten, kamen sie zur Orthosulfaminbenzoësäure. Als sie aber ihren Körper mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von etwas Salzsäure, oder, indem sie während der Oxydation Kohlensäure einleiteten, oxydierten, trat sehr rasch Oxydation ein und es wurde mehr als die doppelte Menge des zur Oxydation

<sup>1</sup> B. 21. 243.



der Methylgruppe erforderlichen Permanganates verbraucht. Wie der Versuch ergab, enthielt die Lösung orthosulfobenzoësaures Kalium und Kaliumnitrat. Nach der SCHLÖSINGSchen Methode konstatierten sie, daß der Gesamtstickstoff des Toluolsulfamids zu Salpetersäure oxydiert war.

Die sehr heftige Wirkung des Permanganates ist häufig beobachtet worden, so fand COTTAU,<sup>1</sup> daß die Einwirkung des Mittels schon in der Kälte auf eine wässrige Lösung von Chloralhydrat in zwei Phasen verläuft; in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen zerstört, es entwickelt sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während das Kaliumpermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird, welches letztere alsdann in der zweiten Phase das Chloral in Chloroform überführt, gleichzeitig tritt Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein keine Spur von Chlor.

Den geringen Überschufs von Permanganat, der nach beendeter Reaktion nicht mehr entfärbt wird, zerstört man durch ein wenig Alkohol, oder schweflige Säure resp. durch etwas ameisensaures Natrium.

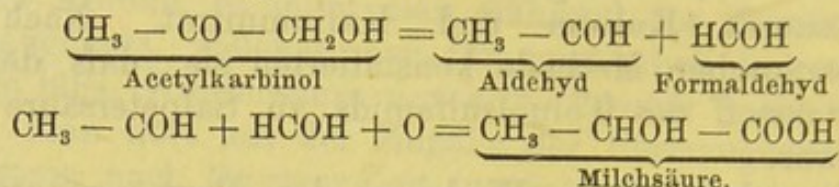
Die Verwendung **alkalischer Kupferlösungen** zu Oxydationszwecken ist allgemeiner nur für den Traubenzucker bekannt, das Mittel kann aber auch bei vielen andern Substanzen erfolgreich für synthetische Zwecke verwendet werden. So erhält man nach BÖSLER<sup>2</sup> das Anisil am besten durch Oxydation des Anisoëns auf diese Art. 1 Teil Anisoëin wird in 5 Teilen 70 %igen Alkohols heiß gelöst, und so lange mit einer alkalischen möglichst konzentrierten Kupferlösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man filtriert die Flüssigkeit heiß vom Kupferoxydul ab, und fällt das Anisil mit Wasser aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

BREUER und ZINCKE<sup>3</sup> lösten Acetylkarbinol in 20 Teilen Wasser und setzten auf 1 Molekül 6 Moleküle in Wasser gelöstes Ätznatron zu. Hierauf wurde eine Lösung von 2 Molekülen Kupfersulfat zugefügt und einige Zeit

<sup>1</sup> B. 18. R. 376. — <sup>2</sup> B. 14. 327. — <sup>3</sup> B. 13. 639.



auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war nach folgenden Gleichungen verlaufen



E. FISCHER<sup>1</sup> fand, nachdem andre Mittel nicht zum Ziele geführt hatten, in der alkalischen Kupferlösung ein brauchbares Agens, um das Benzfuroin in Benzfural überzuführen. Er löste 2 Teile Benzfuroin heiss in 35 Teilen Alkohol und versetzte die Flüssigkeit mit 70 Teilen einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Teile kristallisierten Kupfervitriols und die nötige Menge Weinsäure und Natron), und fügte so viel Wasser zu, dass beide Flüssigkeiten sich mischten. Hält man die Temperatur auf 50°, so ist die Oxydation rasch beendet. Sobald eine filtrierte Probe FEHLINGSche Lösung in gelinder Wärme nicht mehr reduziert, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt.

**Kupferoxyd** führt salzsaures Leukanilin, wenn es damit gemischt und auf 120—160° erhitzt wird in Fuchsin über.<sup>2</sup> Weitere Verwendung scheint es bei der Synthese organischer Verbindungen nicht gefunden zu haben.

**Kupferoxydhydrat** haben HABERMANN und KÖNIG<sup>3</sup> in alkalischer und neutraler Lösung oft unter mehrstündigem Kochen als Oxydationsmittel für die verschiedenen Zuckerarten verwendet. Galaktose lieferte z. B. dabei: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure, sowie nicht fest bestimmte andre Säuren.

Mit **Kupfersulfat** wird z. B. in folgender Weise oxydiert.<sup>4</sup> Möglichst reines Dimethylanilin wird behufs feinerer Verteilung mit viel trockenem Kochsalz oder Kreide,<sup>5</sup> ca. 50 /o gepulvertem Kupfervitriol und ca. 20 /o flüssigem (kresolhaltigem) Phenol 8—10 Stunden auf 50—60°

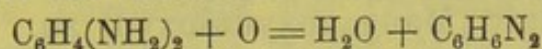
<sup>1</sup> *Ann.* 211. 229. — <sup>2</sup> *D. R. P.* 19484. — <sup>3</sup> *M. Ch.* 5 208.

<sup>4</sup> FRIEDLÄNDER, *Farbenfabrikat.* 33. — <sup>5</sup> *D. R. P.* 32829.



erhitzt. Das Phenol wirkt vermutlich durch Übergang in Chinonderivate (Chloranil) sauerstoffübertragend. Aus dem Reaktionsprodukt wird Methylviolett dargestellt.

Der Sauerstoffgehalt der **Luft** vermag leicht oxydierbare Körper, wenn sie längere Zeit in offenen Gefäßen stehen, selbst quantitativ in ihr Oxydationsprodukt überzuführen, wie aus den Versuchen BANDROWSKYS<sup>1</sup> hervorgeht. Er oxydierte so in mäßig verdünnten Lösungen salzsaures Paraphenylendiamin und Paraamidophenol. Bei ersterem verlief die Reaktion nach der Gleichung



und war die Ausbeute fast theoretisch. Viel schneller kam er allerdings zum Ziele, als er Sauerstoffgas durch die Lösung leitete, oder Wasserstoffsuperoxyd anwandte.

GLASER<sup>2</sup> hat das Diphenyldiacetylen, diese so merkwürdige Verbindung, die jetzt aus dem Phenylacetylenkupfer durch Kaliumferrieyanid (siehe dort) erhalten wird, zuerst so dargestellt, daß er die Kupferverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark schüttelte, wobei sie zu Kupferoxyd und Diphenyldiacetylen oxydiert wurde.

Viel wichtiger als in den erwähnten Fällen ist die Luftoxydation geworden, als HOFMANN<sup>3</sup> die Thatsache, daß Alkohole in Berührung mit Luft und Platin zu Aldehyden oxydiert werden, zur Darstellung des bis dahin unbekannten Formaldehyds verwertete, der auch heute noch allein nach dieser Methode in größeren Mengen gewonnen werden kann. Er leitete Methylalkoholdämpfe mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale, hierbei findet eine flammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehyd statt, der in einem Kühler kondensiert wird. TOLLENS<sup>4</sup> hat dann die Apparate für den Zweck verbessert. Von LOEW<sup>5</sup> rührt die wichtige Beobachtung her, daß weit vorteilhafter als Platin oberflächlich oxydierter Kupferdraht wirkt. Statt der früher gewinnbaren höchstens 3½ % haltenden Destillate, brachte er es zu

<sup>1</sup> *M. Ch.* 10. 124. — <sup>2</sup> *Ann.* 154. 159.

<sup>3</sup> *Ann.* 145. 358. — <sup>4</sup> *B.* 16. 917. — <sup>5</sup> *J. pr. Ch.* 141. 323.



solchen von 15—20 % Aldehydgehalt. Auf diese Art können nach LOEW nicht nur Alkohole, sondern auch Äther, Ester und Kohlenwasserstoffe, ja sogar Basen in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Essigäther Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd, Äthylamin giebt Acetaldehyd und Stickoxyd.

Mit dem durch Fällung erhaltenen **Mangansuperoxyd** oder dessen Hydrat oxydiert man meist saure Lösungen, z. B. schwefelsaure oder eisessigsäure Lösungen basischer Körper. Man fügt auch wohl natürlichen Braunstein oder Hausmannit (Manganoxyduloxyd) zu.

Das **Natriumbichromat** hat vor dem Kaliumbichromat, von dem 1 Teil etwa 10 Teile Wasser von 20° erfordert, den großen Vorzug, schon in 2—3 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich zu sein, und kann deshalb in Lösung angewandt werden, ohne daß die Flüssigkeit dadurch allzusehr verdünnt wird. Der Gehalt des käuflichen Salzes an Chromsäure ist aber nicht immer konstant, muß also, wenn nicht Farbenercheinungen bei der Oxydation ein Urteil, ob die zugesetzte Menge genügend ist, abgeben, wenn nötig, durch Titration bestimmt werden.

Das Anilin oxydiert man nach NIETZKI<sup>1</sup> anstatt mittelst des früher von ihm eingeführten Kaliumbichromats<sup>2</sup> mittelst des Natriumsalzes folgendermaßen zu Chinon.

Zu einem Gemisch von 1 Teil Anilin, 25 Teilen Wasser und 8 Teilen Schwefelsäure wird eine konzentrierte Lösung von Natriumbichromat unter guter Kühlung allmählich zugegeben. Das Gemisch färbt sich bald dunkelgrün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz. Nach fernerm Zusatz verschwindet der vorhandene Niederschlag zum größten Teil, und man erhält eine trübe braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon neben Chinhydron suspendiert ist. Letzteres läßt sich durch weiteren Chromatzusatz zu Chinon oxydieren.

Für die Darstellung von Hydrochinon wird durch Einleiten von schwefliger Säure alles reduziert, und die

<sup>1</sup> B. 19. 1468. — <sup>2</sup> Ann. 215. 127.



filtrierte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Die direkte Ausschüttelung des Chinons ist, weil sich dabei leicht eine Emulsion bildet, kaum ausführbar. Das Hydrochinon löst man alsdann in möglichst wenig Wasser, fügt auf 1 Teil des ersteren etwa 2 Teile Schwefelsäure zu, und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung mit Natriumbichromatlösung, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert es direkt ab, und schüttelt den Rest mit Äther aus. Ausbeute an Chinon aus Hydrochinon theoretisch.

Wenn die Temperatur des Oxydationsgemisches für die Chinondarstellung aus Anilin stets auf 5—10° gehalten wurde, konnte NIETZKI Ausbeuten bis zu 85% an rohem Hydrochinon erzielen. Alsdann hat aber SCHNITER<sup>1</sup> durch eine kleine Abänderung die Ausbeute noch weiter zu steigern vermocht. Er setzte das Oxydationsmittel, als welches ihm allerdings Kaliumbichromat diente, in zwei Abschnitten zu. Nachdem das erste Drittel eingetragen war, fügte er die letzten zwei Drittel erst nach 12—24stündigem Stehen zu. Nunmehr erhielt er aus 20 g Anilin 19 g Chinon also etwa 86% der theoretischen Menge. So ist nunmehr das Chinon, für welches die chemischen Fabriken, bevor es NIETZKI aus Anilin darstellen lehrte, einen Preis verzeichneten, der dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kam,<sup>2</sup> mit Leichtigkeit in größeren Mengen zugänglich.

Man befindet sich nicht oft in der Lage, die Schwefelsäure der zu oxydierenden Substanz in beliebiger Menge zusetzen zu können, ohne daß diese darunter leidet; deshalb giebt man meistens die nötige Menge der Schwefelsäure zur Lösung des Natriumbichromates, und oxydiert nun mit diesem Chromsäuregemisch.

**Natriumnitrit** ist ein nicht häufig gebrauchtes, aber für manche Zwecke, wie NÖLTING gefunden hat, sehr passendes Oxydationsmittel. NIETZKI und STEINMANN<sup>3</sup> kamen mit ihm in folgender Art vom Pyrogallol zum Purpurogallin, wobei die Ausbeute besser als nach irgend

<sup>1</sup> B. 20. 2283. — <sup>2</sup> B. 10. 1934. — <sup>3</sup> B. 20. 1278.

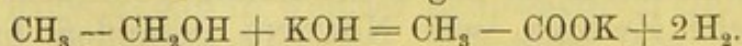


einem andern Verfahren war. Man trägt in eine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Kühlung so lange Natriumnitritlösung ein, als noch eine starke Stickstoffentwicklung erfolgt. Der ausfallende Körper wird unter Tierkohlezusatz umkristallisiert.

Einige Jahre früher hat BERNTHSEN<sup>1</sup> mit diesem Mittel das Methylhydrophenylacridin behandelt. Als er auf dasselbe in alkoholischer Lösung salpetrigsaures Natrium und Salzsäure wirken ließ, änderte die Flüssigkeit sofort die Farbe, und nach dem Verjagen des Alkohols, Lösen in Wasser und Fällen mit Alkali erhielt er das Methylphenylacridiniumoxydhydrat. Mithin ist die Methylgruppe der Verbindung erhalten geblieben, ein Fall, für den kein analoges Beispiel bekannt ist.

Nachdem DUMAS und STAS auf rein theoretischem Wege<sup>2</sup> zu der Überzeugung gekommen waren, daß Alkohol, unter dem Einfluß von Alkalien, sich des Sauerstoffs des Wassers bemächtigen muß, um Essigsäure zu bilden, fanden sie als geeignetstes Alkali für diesen Zweck den von ihnen zuerst dargestellten **Natronkalk**, der nach ihnen so bereitet wird, daß man gleiche Teile zum Rotglühen erhitzten Kaliumhydroxyds und gepulverten Ätzkalk mengt. Dieses heiß zubereitete Gemisch wird nach dem Erkalten sehr hart und läßt sich dann pulverisieren.

Begießt man ein solches Gemenge mit absolutem Alkohol, so verbindet sich dieser sogleich damit. Den überschüssigen Alkohol verjagt man im Wasserbade und hat dann einen festen aus Kalk, Kali und Alkohol bestehenden Rückstand. Erwärmt man diesen unter Luftabschluß im Glasrohr, so tritt ohne Schmelzung oder Schwärzung reichliche Gasentwicklung ein, welches Gas Wasserstoff ist, während aus dem Rückstand die Essigsäure durch stärkere Säuren abgeschieden werden kann



BRODIE kam mit Hilfe des Verfahrens vom Cerylalkohol zur Cerotinsäure und vom Myricylalkohol zur Melissinsäure.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> B. 16. 1817. — <sup>2</sup> Ann. 35. 133. — <sup>3</sup> Ann. 71. 149.



HELL<sup>1</sup> hat dann eine quantitative Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole auf dieser Oxydationsmethode begründet. Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols mit Natronkalk entwickelten Wasserstoffs ist abhängig von dem Molekulargewicht des ersteren. Bei gleicher absoluter Menge wird der Alkohol mit dem größeren Molekulargewicht eine geringere Wasserstoffmenge liefern, als der mit dem kleineren Molekulargewicht. Da nun Alkohole und Aldehyde vom gleichen Kohlenstoffgehalt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure liefern, das entwickelte Wasserstoffvolum aber bei ersteren doppelt so groß sein wird, so kann man zugleich auf diese Art entscheiden, ob ein hochmolekularer Körper, bei dem die gewöhnlich brauchbaren Unterscheidungsmittel nicht mehr anwendbar sind, in diese oder jene Reihe gehört.

Später hat LIEBERMANN<sup>2</sup> sich auf diesem Wege Aufschluss über den Coccerylalkohol verschaffen wollen, doch verlief die Oxydation auf diesem Wege ganz unregelmäßig, während er mittelst einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu einer wohl charakterisierten Säure kam.

Das **Nitrobenzol** als Oxydationsmittel ist durch den COUPIERSchen Fuchsinprozess sehr bekannt geworden; jene Darstellung beruht darauf, daß eine Mischung von Anilin und Toluidin, Nitrobenzol und -Toluol unter Zusatz von etwas Salzsäure nebst wenigen Prozenten Chlorzink oder Eisenchlorür auf 180—190° erhitzt wird. Die Ausbeute an Fuchsin ist nicht viel von der nach dem älteren Arsensäureverfahren (etwa 38 %) verschieden, aber es hat den großen Vorzug der Ersparnis des Arbeitens mit der giftigen Arsensäure.

Zu Oxydationen im Laboratorium hat es selten gedient.

LELLMANN und GELLER<sup>3</sup> erhitzen 5 g Piperidin mit 22 g Nitrobenzol während 4 Stunden im Einschlußrohr auf 250—260° und kamen so zum Pyridin, doch war die Ausbeute nicht befriedigend.

<sup>1</sup> Ann. 223. 269. — <sup>2</sup> B. 20. 962. — <sup>3</sup> B. 21. 1921.



Die Einwirkung des **Ozons** auf organische Körper ist schon lange untersucht worden.<sup>1</sup> Da bei derselben meist Körper von einer sonst kaum in dem Mafse bekannten Neigung zu außerordentlich heftigen Explosionen erhalten werden, ist bei derartigen Versuchen mit der allergrößten Vorsicht zu verfahren. HOUZEAU und RENARD<sup>2</sup> haben aus dem Benzol einen solchen Körper, den sie Ozobenzol nennen, erhalten, und BERTHELOT<sup>3</sup> berichtet von einer außerordentlich explosiven Flüssigkeit, die er durch Einwirkung von Ozon auf absoluten Äther erhielt.

Im Gegensatz hierzu berichtet allerdings LEEDS,<sup>4</sup> dafs er bei der Oxydation von Benzol durch Ozon nur Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure nebst einem schwarzen amorphen Körper, aber kein Ozobenzol erhalten habe. Er untersuchte auch die Wirkung des nascierenden Sauerstoffs, den er durch die Einwirkung von oberflächlich mit Wasser übergossenem Phosphor auf Luft bei gewöhnlicher Temperatur erhielt. Ist kein Benzol zugegen, so wird Ozon gebildet, fügt man aber solches zu, so verschwindet die Ozonreaktion. Im Sonnenlicht bildet sich Phenol und Oxalsäure. Im zerstreuten Tageslicht bildet sich Oxalsäure aber kein Phenol.

Das **Platinchlorid** wird seiner Kostspieligkeit halber nur sehr selten zu Oxydationen verwendet. Platinschwarz und platinierter Asbest unterstützen bekanntlich die Wirkung des Luft- oder freien Sauerstoffs.

Nach DULLO<sup>5</sup> kann man übrigens Platin ohne jeden schwarzen Rückstand und selbst in bedeutenden Mengen in verhältnismäfsig kurzer Zeit zur Lösung bringen, wenn man den Druck, unter dem das Königswasser kocht, vergrößert. Man bewerkstelligt das am besten dadurch, dafs man die Lösung in einem Kolben vornimmt, den man mit einem gebogenen Glasrohr verschließt, dessen längerer Schenkel etwa 1 m tief in Wasser taucht. Die Dämpfe der Säure überwinden wohl noch diesen Druck, trotzdem geht aber die Lösung in kurzer Zeit ohne Rückstand vor sich.

<sup>1</sup> *Ann.* 125. 207. — <sup>2</sup> *Cr.* 76. 572. — <sup>3</sup> *Cr.* 92. 895.

<sup>4</sup> *B.* 14. 975. — <sup>5</sup> *J. pr. Ch.* 78. 370.

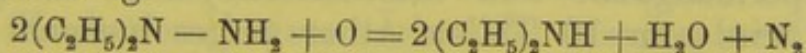


Ein **Platinschwarz** von großer katalytischer Kraft erhält man nach ZDRAWKOWITCH,<sup>1</sup> wenn man zu einer kochenden Lösung von 15 cem Glycerin von etwa 1,220 spec. Gew. und 10 cem Kalilauge von 1,08 spec. Gew. tropfenweise 3—5 cem Platinchloridlösung von etwa 10% Gehalt giebt. Fast augenblicklich scheidet sich das Platin als schwarzer Niederschlag aus, den man einige Minuten kocht, damit er sich gut absetzt, und nach dem Dekantieren erst mit Salzsäure und dann mit Wasser vollständig auswäscht.

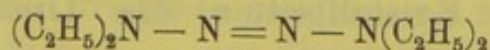
Platinierten Asbest stellt man nach WEIDEL<sup>2</sup> durch inniges Vermischen von 100 g Asbest mit 80 g Platinschwarz dar. Nach TISCHTSCHENKO<sup>3</sup> soll aber platinierter Asbest nicht zu viel Platin enthalten und von grauer, nicht schwarzer Farbe sein.

Das **Quecksilberchlorid** ist ein viel seltener als das gelbe und rote **Quecksilberoxyd** verwendete Oxydationsmittel.

E. FISCHER<sup>4</sup> setzte zu einer kalten wässerigen Lösung des Diäthylhydrazins allmählich gelbes Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reduziert wurde. Die Lösung trübte sich unter Abscheidung eines Öles, welches von den Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen wurde. Nach dem Filtrieren wurde sie den Quecksilberverbindungen durch Alkohol entzogen. Während das Diäthylhydrazin durch FEHLINGSche Lösung grösstenteils nach der Gleichung



zu Diäthylamin und Stickstoff oxydiert worden war, hatte das schon in der Kälte energischer wirkende gelbe Quecksilberoxyd es in das Tetraäthyltetrazon



übergeführt.

HEFFTER<sup>5</sup> kochte eine Glukoselösung (10%ige) so lange mit gelbem Quecksilberoxyd, bis nichts mehr reduziert wurde. Dann wurde vom reduzierten Quecksilber

<sup>1</sup> B. Par. 25. 198. — <sup>2</sup> M. Ch. 8. 121. — <sup>3</sup> B. 20. R. 704

<sup>4</sup> B. 11. 2209. — <sup>5</sup> B. 22. 1049.



und Quecksilberoxydul heiß abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich Kristalle vom Quecksilberoxydulsalz der Glukonsäure aus. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend.

Von BÖRNSTEIN und HERZFELD<sup>1</sup> rührt die Beobachtung her, daß eine wässrige Lävuloselösung, welche mit rotem Quecksilberoxyd zum Sieden erhitzt werden kann, ohne angegriffen zu werden, sofort oxydiert wird, wenn auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Lösung gebracht wird. Die rote Farbe des Quecksilberoxyds schlägt dann sofort in die schwarze des Oxyduls um. Man setzt bei diesem Verfahren abwechselnd rotes Oxyd und Barytwasser zu. Dabei wird die Lävulose ziemlich glatt zu Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert. HERZFELD<sup>2</sup> hat diese Art der Oxydation dann auch auf die Glukose übertragen und dabei vorwiegend Glukonsäure erhalten.

Die **salpetrige Säure** ist ein viel brauchbareres Oxydationsmittel als im allgemeinen angenommen wird. Dazu mag beitragen, daß, wie schon LENSSEN<sup>3</sup> bei seiner Untersuchung über für Titrimethoden verwendbare Oxydationsmittel mitteilt, man es nicht in der Gewalt hat, die Säure zu NO, N<sub>2</sub>O oder N zu reduzieren, dies vielmehr von der Temperatur, Zeit der Einwirkung etc. abhängt.

Sie ist ein sehr mildes Oxydationsmittel. BENEDIKT und HÜBEL<sup>4</sup> haben Dinitrosoresorcin, welches durch verdünnte Salpetersäure sofort in Trinitrosoresorcin, durch Kaliumpermanganat und Kaliumferricyanid völlig verbrannt wird, in 10 Teilen Äther aufgeschwemmt, und darauf, nachdem sie salpetrige Säure eingeleitet hatten, bis sich alles gelöst hatte, und durch Waschen mit Wasser die Salpetersäure entfernt war, aus der ätherischen Lösung durch Kristallisation das Dinitrosoresorcin gewonnen.

Hydrokollidindikarbonsäureäther wird durch Salpetersäure z. B. fast völlig zerstört, während Kaliumpermanganat sogleich zur Lutidintrikarbonsäure führt. Übergießt man

<sup>1</sup> B. 18. 3354. — <sup>2</sup> Ann. 245. 27. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 82. 307.

<sup>4</sup> M. Ch. 2. 323.



den Äther nach HANTZSCH<sup>1</sup> mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol, und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löst, so verläuft hier der Prozeß unter starker Wärmeentwicklung, so daß die anfangs nicht gelöste Substanz vollkommen vom Alkohol aufgenommen wird. Nach Verjagung des Alkohols wird durch Zugabe von Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion der Kollidindikarbonsäureäther als ein nach dem Trocknen sofort konstant siedendes Öl abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Nach WALLACH<sup>2</sup> löst sich salpetrige Säure reichlich in Chloral auf, hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schließt man sie in ein Rohr ein und erwärmt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Des starken Druckes halber darf man die Röhren nur mit wenig Substanz beschicken. Nach dem Öffnen derselben erstarrt der Inhalt, wenn die Menge der eingeleiteten salpetrigen Säure genügend war, sofort zu Kristallen von Trichloressigsäure, die durch schnelles Abpressen rein erhalten wird. Vielleicht läßt sich eine derartig glatte Oxydation mittelst salpetriger Säure auch in andern Fällen anwenden, z. B. bei der Oxydation andrer Aldehyde, die bisher durch Silberoxyd, oder den Einfluß des gasförmigen Sauerstoffs bewirkt wird.

Die Oxydationen mit **Salpetersäure** werden in herkömmlicher Weise meistens durch anhaltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure und in der Regel auch mit einem großen Überschufs dieses Oxydationsmittels ausgeführt. Dazu bemerkt KRAFFT,<sup>3</sup> daß die Folge hiervon ist, daß zuletzt nicht nur primäre Produkte sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge — aus diesen durch weitergehende Oxydation gebildete sekundäre Produkte vorhanden sind. Wie KRAFFT sich in einer größeren Anzahl von Fällen überzeugt hat, lassen sich derartige Oxydationen oft vorteilhafter so bewerkstelligen, daß man unter fortwährender

<sup>1</sup> Ann. 215. 21. — <sup>2</sup> B. 5. 256. — <sup>3</sup> B. 21. 2735.



Kühlung bei  $0^{\circ}$  bis  $+10^{\circ}$  die zu oxydierende Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner Salpetersäure (ca. 1,5 spec. Gew.) — es handelt sich hierbei um Körper der aliphatischen Reihe, aromatische werden bekanntlich unter diesen Bedingungen nitriert werden — einträgt, und nachdem die erste Reaktionsphase ganz beendet scheint, sehr langsam auf ca.  $50^{\circ}$  erwärmt. Der Verlauf der Reaktion giebt sich dann häufig schon äußerlich, beispielsweise durch Nachlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischenprodukte zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten ist, aber abgesehen vom Eintragen der Substanz keine nennenswerte Arbeit, nimmt nur wenige Stunden in Anspruch, und die Bildung von Nebenprodukten beschränkt sich meist auf ein Minimum.

Sehr schwer oxydierbare Substanzen erhitzt man auch mit Salpetersäure im Einschlussrohr, und aromatische Substanzen mit aliphatischen Seitenketten wird man für Oxydationszwecke immer mit verdünnter Salpetersäure kochen müssen, um eben die Nitrifizierung möglichst auszuschließen.

Von DEBUS<sup>2</sup> rührt die Methode her die Salpetersäure und die zu oxydierende Flüssigkeit vorsichtig über oder untereinander zu schichten, um eine gemäßigte Oxydation zu erzielen. 1 Teil Glycerin wird z. B. in einem Glaszylinder mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser gemischt, und unter diese Flüssigkeit vermittelt eines ausgezogenen Trichters 1 Teil Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 fließen gelassen. Die zwei Schichten von Salpetersäure und Glycerin mischen sich allmählich, nehmen eine blaue Färbung an, und das Glycerin wird oxydiert. Nach ihm braucht diese Reaktion 5—6 Tage Zeit. Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß Sonnenlicht nicht nur die Reaktion insofern günstig beeinflusst, als die Ausbeute besser wird, sondern daß unter dieser Bedingung die Reaktion auch schon nach 12 Stunden beendet ist. Man kommt so zur Glycerinsäure als Oxydationsprodukt, während, wenn man Glycerin und Salpeter-

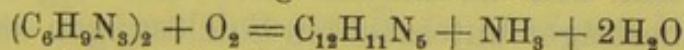
<sup>1</sup> Ann. 106. 80.



säure direkt miteinander mischt, nach den älteren Erfahrungen die Oxydation sogleich bis zur Bildung von Oxalsäure neben sehr wenig Glycerinsäure fortschreitet. Die ausgezeichneten Arbeiten von E. FISCHER und TAFEL,<sup>1</sup> die nunmehr zur Herstellung künstlicher Zucker geführt haben, haben aber gelehrt, daß dabei als Zwischenprodukte Aldehyde oder Ketone entstehen, welche aus Mangel an geeigneten Methoden nicht beobachtet, geschweige denn isoliert werden konnten. Sie schieden sie bekanntlich durch Phenylhydrazinzusatz als Osazone ab.

Aus den stark sauren Flüssigkeiten scheiden sich die durch die Oxydation entstandenen Körper entweder als solche ab, oder man sucht sie aus der mit Wasser verdünnten Lösung auszuschütteln. Da es sich meist um auf diesem Wege gebildete Säuren handelt, wird man sie auch als unlösliches Salz zu fällen versuchen; — die salpetersauren Salze sind bekanntlich alle löslich — oder falls ein solches nicht zu finden ist, die Salze durch Kristallisation zu trennen suchen. Auch kann man nach reichlichem Verdünnen unter zeitweiser erneuter Zugabe von Wasser, um zu starke Konzentration der Salpetersäure zu verhindern, diese auf dem Wasserbade verjagen.

Mit **Sauerstoff**<sup>2</sup> oxydiert man so, daß man ihn durch die betreffende Flüssigkeit leitet. MÜLLER<sup>3</sup> löste z. B. 10 g salzsaures Triamidobenzol mit ca. 18 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser, erwärmte die Lösung schwach, und leitete 2—3 Stunden Sauerstoffgas durch. Nach der Gleichung



hatte sich wahrscheinlich Triamidophenazin gebildet.

<sup>1</sup> B. 20. 1089.

<sup>2</sup> Nach BAUMANN (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890. 79) entwickelt man Sauerstoff in folgender Art aus dem KIPPSchen Apparat. Die mittlere Kugel füllt man fast ganz mit erbsengroßen Stücken möglichst hochprozentigen Braunsteins. Um dessen Hinunterfallen zu verhindern, bringt man vor dem Einfüllen in die Kugel einen Kautschukring, der mit langfaserigem Asbest bedeckt wird. Die zur Entwicklung dienende Flüssigkeit erhält man, indem man in einen Liter des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds unter Abkühlen allmählich 150 ccm Schwefelsäure einträgt.

<sup>3</sup> B. 22. 857.



Die Wirksamkeit des Sauerstoffs wird sehr erhöht, wenn man der zu oxydierenden Flüssigkeit Platinschwarz zusetzt, so oxydierte GRIMAU<sup>1</sup> auf diese Art Glycerin, und kam so zu einer Kupferlösung reduzierenden Flüssigkeit, hatte also, wie es die Arbeiten von FISCHER und TAFEL zeigen, auf diese Art das Glycerin zum Glycerinaldehyd oxydiert. Auch DEMOLE und DÜRR haben nach dieser Methode Oxydationsversuche gemacht.<sup>2</sup>

Man hat auch nach Art der Chlorüberträger Sauerstoffüberträger. Am wirksamsten scheint in der Beziehung, wie LOEWS<sup>3</sup> Mitteilungen beweisen, eine Lösung von Kupferoxydammoniak zu sein. Namentlich stickstoffhaltige Körper, welche diesem Reagenz zugesetzt werden, erleiden beim darauf erfolgenden Schütteln mit Luft weitgehende Veränderungen.

1 g Harnsäure wurde mit der zur Bildung der neutralen Salze nötigen Kalilauge versetzt und mit 100 ccm Kupferoxydammoniak mehrere Tage unter gelindem Erwärmen mit öfters erneuter Luft geschüttelt, die eingeeengte Flüssigkeit mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert (eine saure Reaktion muß wegen des gebildeten Nitrits auf das sorgfältigste vermieden werden) und nach dem Verdunsten zur Trockene mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm Harnstoff und eine erhebliche Menge Oxalsäure auf. Glykokoll und Asparagin werden vom Reagenz unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure angegriffen.

Unter den von L. MEYER<sup>4</sup> auf ihre Eigenschaft als Sauerstoffüberträger untersuchten Salzlösungen erwies sich die des Manganoxydulsulfats als die wirksamste.

Oxydationen mit **Silberoxyd** scheinen wirksam nur in alkalischer Lösung ausführbar zu sein, so berichtet KILIANI,<sup>5</sup> daß die Einwirkung des Oxyds auf verdünntes Glycerin selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 60° nur sehr gering war. Dagegen erhielt er reichliche Mengen Glykolsäure, als er die Oxydation in alkalischer Lösung vornahm. Eine Lösung von 10 g Glycerin von 85% in

<sup>1</sup> *B. Par.* 45. 481. — <sup>2</sup> *B.* 11, 315 und 1302.

<sup>3</sup> *J. pr. Ch.* 126. 300. — <sup>4</sup> *B.* 20. 3058. — <sup>5</sup> *B.* 16. 2415.

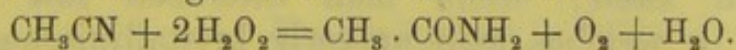


200 cem Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat vermischt, dann das aus 60 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd zugegeben und diese Mischung im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt. Nach 4 Stunden war sämtliches Oxyd reduziert. Nach dem Einleiten von Kohlensäure wurde vom gefällten Calciumkarbonat abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte nach dem Eindampfen glykolsaurer Kalk. Ausbeute 4,6 g an diesem, wonach dieses Verfahren das ausgiebigste für die Glykolsäuredarstellung ist.

Ammoniakalische Silberlösungen sind bekanntlich das beste Mittel zur Erkennung von Aldehyden, resp. zur Überführung derselben in die entsprechenden Säuren, wobei das Silber metallisch abgeschieden wird. Nach TOLLENS<sup>1</sup> bereitet man eine solche Lösung am besten so. Man löst 1 Teil Silbernitrat in 10 Teile Wasser und 1 Teil Ätznatron ebenfalls in 10 Teile Wasser. Gleiche Gewichtsteile dieser Lösungen mische man miteinander, und füge Ammoniak tropfenweise, bis das Silberoxyd gelöst ist, hinzu. Die Lösung ist in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Man hüte sich jemals Silberlösung, Ammoniak und Natron ad libitum anzuwenden, auch lasse man nie eine solche Lösung verdunsten, da das sich bildende Knallsilber Ursache höchst gefährlicher Explosionen werden kann.

**Wasserstoffsuperoxyd** ist ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, mit dem sich viele Oxydationen quantitativ durchführen lassen.

Aus den Untersuchungen RADZISZEWSKYS<sup>2</sup> folgt, daß die Nitrile mit Wasserstoffsuperoxyd in Amide übergehen unter Entwicklung molekularen Sauerstoffs



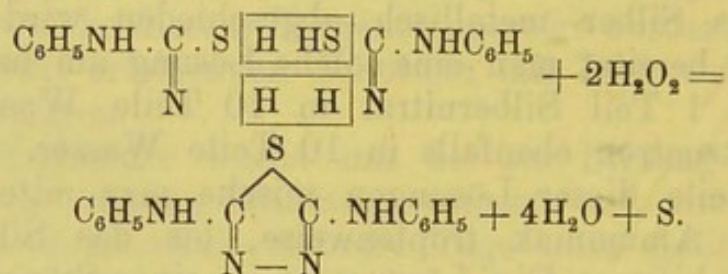
Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Lösung und bei einer Temperatur von etwa 40°. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsuperoxyd Benzonitril und etwas Kalilauge fügt, so geht bei heftigem Schütteln nach einigen Minuten die ganze Masse des Nitriles quantitativ in Benzamid über. Cyangas geht durch 3%ige Wasser-

<sup>1</sup> B. 15. 1830. — <sup>2</sup> B. 18. 355.



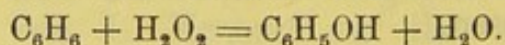
stoffsuperoxydlösung und Zufügen eines Tropfens Kalilauge quantitativ in Oxamid über.

HEKTOR<sup>1</sup> hat mit dem Mittel Monophenylthioharnstoff folgendermaßen oxydiert. 5 g dieses Materials wurden in kochendem 50 %igen Alkohol gelöst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, und dann 40—50 g 3 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung in mehreren Portionen allmählich in die Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel, von welchem abfiltriert wird. Das noch warme Filtrat wird mit Alkali neutralisiert, worauf sich quantitativ das Dianilidooiazothioliol abscheidet



BERNTHSEN führte die Überführung des Juglons in Oxyphthalsäure ebenfalls mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd aus, die aber nicht ganz so glatt wie die erwähnten beiden Verfahren verläuft.

Von theoretischem Interesse ist es, daß LEEDS<sup>2</sup> Benzol durch 60stündiges Kochen mit 1,2 %igem Wasserstoffsuperoxyd teilweise in Phenol überführte



KUTSCHEROFF<sup>3</sup> hat gefunden, daß man ungesättigte Kohlenwasserstoffe direkt in gesättigte Ketone (Aldehyd) überführen kann, wenn man dieselben mit **Wasser** schüttelt, in welches man pulverig kristallinisches **Bromquecksilber** gegeben hat. Unter dem Einflusse dieses findet dann Addition statt. Allylen geht z. B. auf diese Art in Aceton über und die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

GUARESCHI<sup>4</sup> hat 150 g Thioaldehyd in Portionen von 25—50 g in 400 ccm Wasser suspendiert, und mit 450 g

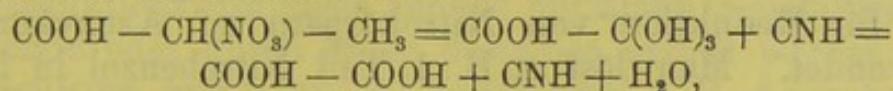
<sup>1</sup> B. 22. 1177. — <sup>2</sup> B. 14. 977. — <sup>3</sup> B. 1540. — <sup>4</sup> Ann. 222. 305.



**Zinkpermanganat** in 6 l Wasser oxydiert. Die komplizierten Resultate wichen von den mit Kaliumpermanganat erhaltenen ab.

Das **Zinnchlorid** haben POIRRIER und CHAPPAT<sup>1</sup> zur Oxydation des Methylanilins verwendet. Sie gaben zu einem Teil desselben allmählich 6 Teile einer konzentrierten Lösung des letzteren, und erhitzten so lange, bis die Masse dick wurde. Das Zinn fällten sie durch Alkali, und der Farbstoff wurde durch Aussalzen abgeschieden.

Eine Oxydation durch **freiwillige Umlagerung**, nämlich die Oxydation der Nitromilchsäure zu Oxalsäure und Blausäure ist von HENRY<sup>2</sup> beobachtet worden. Seine etwas seltsame Formel dafür ist:



womit er erklären will, weshalb man seit langer Zeit und zu unterschiedlichen Malen die Bildung der Cyanwasserstoffsäure als zu den durch die Salpetersäure bewirkten Oxydationen gehörig bezeichnet hat. Die Blausäure ist nämlich ein bei der Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure häufig auftretendes Produkt. Im GMELIN-KRAUTSCHEN Handbuch der organ. Chem.<sup>3</sup> finden sich die Angaben zusammengestellt, wonach dieses Verhalten schon im Anfange des Jahrhunderts bekannt war.

In seltenen Fällen läßt sich die Oxydation mit der Kondensation verbinden (siehe dort).

## Reduktion.

Als reduzierende Mittel sind etwa folgende verwendet worden.

Alkoholische Kalilauge, Aluminium, Ammoniak.  
Chromoxydul.

<sup>1</sup> *Französ. Brevet* 71970. — <sup>2</sup> *B.* 12. 1837.

<sup>3</sup> 4. Auflage, S. 303.



**Eisenfeile, Eisenchlorür, Eisensulfat, Eisenoxalatkalium.**

Hydroxylamin.

Jodphosphor, **Jodwasserstoffsäure.**

Kaliumarsenit, **Kaliumsulfhydrat**, Kaliumxanthogenat.

Magnesium.

**Natrium, Natriumamalgam.**

Palladiumwasserstoff, Phosphorige Säure.

**Schwefelammonium, Schweflige Säure. Schwefelwasserstoff.**

Traubenzucker.

**Zink, Zinkstaub, Zinn.**

**Alkoholische Kali- und Natronlauge**<sup>1</sup> wird fast nur für Reduktion von Nitrokörpern zu Azoxykörpern verwendet. Man löst z. B. 1 Teil Nitrobenzol in 5 bis 6 Teilen starkem Alkohol, erwärmt mit 1 Teil festem Ätznatron und kocht schließlich einige Zeit. Hierauf destilliert man den Alkohol ab, bis die hinterbleibende Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt. Die obere braune Schicht wird so lange mit Wasser gewaschen, bis sie kristallinisch erstarrt. Durch Umkristallisieren erhält man reines Azoxybenzol. Das Verfahren rührt von ZININ her (siehe S. 272).

BUCHKA und SCHACHTBECK<sup>2</sup> verwendeten Methylalkohol. Sie fügten 10 g Nitrotoluol zu einer Lösung von 10 g Ätznatron in 90 g Methylalkohol, und erhitzen 6 Stunden unter Rückfluß, worauf sie das gesuchte Meta-azoxytoluol erhielten.

**Aluminium**<sup>3</sup> ist versuchsweise an Stelle von Zink gebraucht worden, ohne daß sich ein besonderer Vorzug desselben gezeigt hätte.

**Ammoniak** vermag auf manche Nitroverbindungen reduzierend zu wirken, so beobachtete LAUBENHEIMER,<sup>4</sup> daß sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten

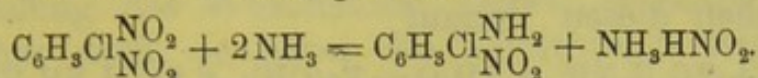
<sup>1</sup> Sehr starke methyl-äthylalkoholische Kalilauge erhält man am leichtesten durch Ausschütteln höchst konzentrierter wässriger Lauge mit dem Alkohol.

<sup>2</sup> B. 22. 835. — <sup>3</sup> CURTIUS und JAY, *J. pr. Ch.* 147. 27.

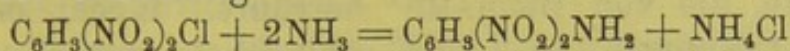
<sup>4</sup> B. 9. 1826.



Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzogen hatte



Doch schon 6 Jahre früher hatte CLEMM<sup>1</sup> gefunden, daß die Reaktion sich ganz anders vollzieht, wenn man mit starkem Ammoniak auf 120° erwärmt. Sie war im Sinne der Gleichung



verlaufen.

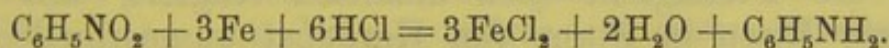
GIMBEL<sup>2</sup> benutzte zur Reduktion des Nitrosoanthrons eine Lösung von **salzsaurem Chromoxydul** in Eisessig.

Reduktionswirkungen können mit **Eisen** in metallischem Zustande oder durch Salze desselben erzielt werden.

SCHMIDT und SCHULTZ<sup>3</sup> destillierten z. B. Azoxybenzol mit Eisenfeilspänen und kamen so zu reinem Azobenzol. Ausbeute des Verfahrens nicht angegeben.

In dieser Form wird das Eisen selten verwandt, indem man sich lieber des meist weit wirksameren Zinkstaubs bedient; aber in Gegenwart von Säuren oder in Form seiner Salze ist es ein viel verwendetes reduzierendes Agens.

So bilden Eisen und Salzsäure ein ausgezeichnet reduzierendes Mittel. Dabei zeigt sich öfters die merkwürdige Erscheinung, daß man zur Erzielung der Reduktionswirkung sehr viel weniger Salzsäure braucht, als selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol wäre diese z. B.

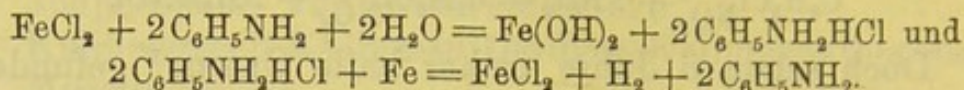


Eine Erklärung hierfür wird in folgender Art gegeben. Das durch die Reaktion sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser das Eisenchlorür (resp. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul (resp. Eisenoxyd-)hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vorhandenes Eisen zersetzt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher zur Reduktion von Nitro-

<sup>1</sup> *J. pr. Ch.* 109. 170. — <sup>2</sup> *B.* 20. 975. — <sup>3</sup> *B.* 12. 484.



benzol dient, und Eisenchlorür, welches in derselben Weise wieder in Reaktion tritt. Folgende Gleichungen veranschaulichen diesen Verlauf



Im Laboratorium zieht man es vor, die Eisenfeile bei Gegenwart von Essigsäure einwirken zu lassen, eine Methode, die von BÉCHAMP<sup>1</sup> herrührt. Kocht man derartige Lösungen, so bleibt schliesslich wenig oder gar kein Eisen mehr gelöst, was sich in vielen Fällen als grosser Vorzug vor andern Methoden erweisen wird, bei denen die Entfernung des Metalles nach stattgehabter Reduktion auf umständlichem Wege bewirkt werden muß.

Man kann auch im kleinen mit sehr wenig Essigsäure auskommen, und dies macht das Verfahren besonders für Körper geeignet, bei denen die Gefahr der gleichzeitigen Verseifung, durch überschüssige Salzsäure z. B., vorliegt.

Paranitroacetanilid kann mit Zinn und Salzsäure überhaupt nicht reduziert werden, weil die Salzsäure zugleich das Acetyl abspaltet. NIETZKY<sup>2</sup> verfuhr deshalb, nachdem HOBRECKER<sup>3</sup> früher in der angegebenen Art nicht zum Ziel gekommen war, so, daß er die Reduktion mit Eisen und wenig Essigsäure vornahm. Es entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid, welches mit heissem Wasser der Masse entzogen werden kann. Man versetzt am besten nach vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert, und alles gelöste Eisen in Form von Karbonat ausgeschieden ist, und kocht dann mit Wasser aus.

Nach LACHOWICZ<sup>4</sup> ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure auch das geeignetste Mittel, um in mehrfach gechlorten Ketonen die Chloratome successive gegen Wasserstoff auszutauschen. Seine Untersuchungen ergeben, daß dieses Reduktionsmittel bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1</sup> *Ann.* 92. 401. — <sup>2</sup> *B.* 17. 343. — <sup>3</sup> *B.* 5. 920.

<sup>4</sup> *B.* 17. 1162.



auf diese Körperklasse gar nicht einwirkt. Erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwicklung des Wasserstoffs, dessen Wirkung um so energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, daß sofort mehrere Chloratome ausgetauscht werden.

Die Reduktion speziell des Dichlorphenanthrons hat ergeben, daß die Ersetzung eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer  $100^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung von Produkten weiterer Reduktion. Erst nach längerer Dauer der Einwirkung wird ein Teil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reduziert, was vollständig geschieht, wenn man die Temperatur von  $100$  auf  $110^{\circ}$  steigert.

Beim Dichlorbenzil gelang die Herausnahme des einen Chloratoms in derselben Weise.

Bei dieserartiger Verwendung des Eisens erfolgt die Reduktion durch freiwerdendes Wasserstoffgas. Will man sich davon überzeugen, ob dieses völlig zur Reduktion verbraucht wird, oder teilweise gasförmig entweicht, so füllt man den Apparat mit Kohlensäure und leitet diese auch während der Reaktion durch. Das austretende Gas fängt man über Kalilauge auf. Wird es von dieser vollständig absorbiert, so ist damit die Abwesenheit des freien Wasserstoffgases erwiesen.

Wie man mit Wasserstoffgas in statu nascendi in neutralen Lösungen arbeiten kann, wird beim Zink angegeben werden.

Reduktionen ohne Anwesenheit von freiem Wasserstoff, der störend sein kann, wenn die Gefahr vorliegt, daß er von der zu reduzierenden Substanz als solcher addiert wird, werden mittelst Eisenchlorür oder Eisenoxydulsulfat ausgeführt.

Das Eisenchlorür kann in Lösung und in fester Form angewandt werden.

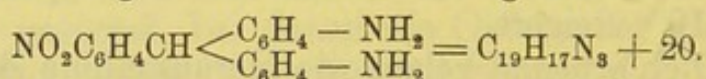


O. FISCHER<sup>1</sup> gelang es sogar mit Eisenchlorür zu gleicher Zeit reduzierend und oxydierend zu wirken.

Das Paranitrodiamidotriphenylmethan liefert bei der Reduktion Paraleukanilin, welches durch Oxydation in Rosanilin übergeführt werden kann. Anstatt aber die Nitroleukobase in getrennten Operationen erst zu reduzieren und dann zu oxydieren, führt er dieselbe in einem Prozeß direkt in Rosanilin über.

Zu dem Zwecke erhitzt er einen Teil Paranitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Teilen festen Eisenchlorürs unter Umrühren auf 160—180° so lange, bis eine homogene, bronceglänzende Schmelze entstanden ist. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und das gelöste Fuchsin nunmehr abgeschieden. Das Eisenchlorür wirkt also reduzierend auf die Nitrogruppe und gleichzeitig Sauerstoff übertragend auf die Methangruppe.

Die Bildung des Rosanilins erfolgt nach der Gleichung



Die gleiche Reaktion läßt sich bei den Homologen des Nitrodiamidotriphenylmethans und auch mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin ausführen.

Viel häufiger als das Eisenchlorür kommt der Eisenvitriol zur Verwendung, weil seine feste Form ein bequemes quantitatives Arbeiten gestattet. Seine Anwendung findet stets in der Weise statt, daß er in gelöster Form zu alkalischen Flüssigkeiten gegeben wird und empfiehlt sich namentlich bei empfindlichen Körpern. Das ausfallende Oxydulhydrat bewirkt alsdann die Reduktion.

Als Alkalien dienen Ammoniak, Barytwasser und Natronlauge.

BAEYER und BLOEM<sup>2</sup> operierten mit einer ammoniakalischen Lösung in folgender Art. Ein Teil Orthonitrophenylpropionsäure wurde in einem Überschufs von Ammoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Tln. Eisenvitriol zugegeben.

Während dieser Operation wurde die Lösung durch

<sup>1</sup> D. R. P. 16750. — <sup>2</sup> B. 15. 2147.



Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Die Reduktion vollzog sich ziemlich rasch. Ihr Ende erkennt man daran, daß der rotbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt.

Auch setzt man die Eisenvitriollösung zu kochenden alkalischen Flüssigkeiten.

GNEHM<sup>1</sup> führte die Reduktion folgendermaßen aus. 10 g Nitrodichlorbenzaldehyd wurden in einer Lösung von 100 g Eisenvitriol in ca. 1 l Wasser suspendiert und mit Ammoniak übersättigt. Durch Destillation im Wasserdampfstrom wurde die gebildete Amidoverbindung erhalten. In Wasser wenig löslich, löst sich dieser Körper besser in einer Natriumbisulfitlösung, aus welcher er durch Säuren oder Alkalien wieder gefällt werden kann.

Von CLAISEN und THOMPSON<sup>2</sup> rührt die Anwendung des Barytwassers her. Bei der Reduktion von Nitrosäuren verfahren sie in folgender Weise. Die Nitrosäure wird annähernd in der berechneten zu ihrer Lösung nötigen Menge Barythydrat gelöst und hierauf zu der noch warmen Lösung die berechnete Menge Eisenvitriol hinzugefügt, endlich weiter Barytwasser zugegeben, bis zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion. Man erwärmt nun das Gemisch noch so lange auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarzbraune Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydhydrats angenommen hat. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Eisenoxyd wird darauf abfiltriert, etwa vorhandenes Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die Lösung, die nunmehr nur noch das Bariumsalz der Amidosäure enthält, eingedampft. Aus der eingedampften noch heißen Lösung dieses Salzes schieden sie die Säure (es handelte sich um die Metaamidophenylglyoxylsäure, Metaisatinsäure) durch Zusatz von Salzsäure ab, einen Überschuß der letzteren möglichst vermeidend, da diese die Säure unter Bildung eines salzsauren Salzes gleich wieder löst. Zweckmäßig fügten sie daher die Salzsäure in kleinen Portionen zu, ließen nach jedem Zusatz erkalten, filtrierten von dem

<sup>1</sup> B. 17. 754. — <sup>2</sup> B. 12. 1946.



erst nach längerem Stehen erscheinenden kristallinen Niederschlag ab, und fuhren in der Weise fort, bis auch nach längerem Stehen nichts mehr auskristallisierte. Die gewöhnliche Methode der Abscheidung von Amidosäuren, nämlich Zusatz von Essigsäure, ist hier nicht anwendbar, da die Salze der Metaisatinsäure dadurch nicht zerlegt werden.

Versuche mit Eisenvitriol in saurer Lösung zu reduzieren, z. B. Anwendung von Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure haben kein Resultat ergeben.

Weit größer als die reduzierende Wirkung des Eisensulfats oder eines anderen anorganischen oder organischen Eisensalzes ist nach EDER<sup>1</sup> die einer Lösung von **Kaliumferrooxalat**. In ihrer Wirkung ist sie nach ihm einer alkalischen Ferrohydrat, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder alkalischen Pyrogallussäurelösung ähnlich. Diese tritt aber bei dem Salze nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei schwach saurer Lösung ein. Zu viel Säure scheidet jedoch gelbes Ferrooxalat aus.

**Hydroxylamin** als reduzierendes Mittel hat BÖNIGER<sup>2</sup> allerdings erfolglos versucht, was auffällig, da es der stark reduzierenden Kraft halber, die es in alkalischer Lösung zeigt, soviel in der Photographie verwendet wird. Es scheidet Silber aus Lösungen sofort metallisch ab, und wenn keine weiteren edlen Metalle in der Flüssigkeit vorhanden sind, ist dies wohl die bequemste Methode, um rasch zu reinem Silber zu kommen.

Die sehr stark reduzierenden Eigenschaften der **Jodwasserstoffsäure** organischen Körpern gegenüber sind von BERTHELOT<sup>3</sup> aufgefunden worden.

Die Leichtigkeit, mit welcher sie in Jod und Wasserstoff zerfällt, bietet wohl die Erklärung für diese Eigenschaft. Man verwendet dieselbe jetzt in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Phosphor oder in eisessigsaurer Lösung.

BERTHELOT, welcher ohne Phosphor arbeitete, sagt von der Methode, daß sie jedwede organische Verbin-

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 137. — <sup>2</sup> *B.* 21. 1762.

<sup>3</sup> *Bull. soc. chim.* (2) VII. 53 und *J. pr. Ch.* 104. 103.



dung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen gestatte, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die größte Menge Wasserstoff enthält. Nach ihm läßt sie sich anwenden: von den Alkoholen und fetten Säuren an bis zu den aromatischen Verbindungen, von den mit Wasserstoff fast gesättigten Äthylenderivaten bis zu den höchstgechlorten Verbindungen, und ebenso können damit an Amiden, ja an dem Cyan selbst Wasserstoffadditionen ausgeführt werden. (Siehe aber S. 274.)

Sein Verfahren bestand darin die zu reduzierenden Körper mit einem großen Überschufs von starker Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 2) bis 275 ° 10 Stunden lang zu erhitzen. Er schätzte den unter diesen Umständen entwickelten Druck auf 100 Atmosphären.

Für aromatische Stoffe wandte er bis zum 100fachen des Gewichtes derselben an Jodwasserstoffsäure an.

Auf die Art reduzierte er Jodäthyl zu Äther, Äthylalkohol zu Äther, Glycerin zu Propan, Benzol glaubte er bis zum normalen Kohlenwasserstoff  $C_6H_{14}$  reduziert zu haben. (Die Arbeiten waren in den Jahren 1867 und 1868 ausgeführt worden.) Methylamin ergab Methan und Ammoniak, Anilin Benzol und Ammoniak und so fort.

KOLBE<sup>1</sup> hatte zuerst im Jahre 1861 gefunden, daß Benzol und dessen Derivate Wasserstoff zu addieren vermögen, wenn sie mit Natriumamalgam behandelt werden. Nach ihm hatten auch andere derartige Derivate dargestellt, aber es stellte sich immer wieder heraus, daß das Benzol höchstens 6 Wasserstoffatome addiert, und dabei in Verbindungen übergeht, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate übergeführt werden können.

Dies veranlaßte BAeyer<sup>2</sup>, die BERTHELOTSchen Versuche einer Prüfung zu unterziehen und zwar unter Bedingungen, von denen er glaubte, daß sie für die Reduktion noch günstiger sein würden. Bei dem BERTHELOTSchen Verfahren wird erstens Jod frei, welches jedenfalls für Reduktionswirkungen nicht zuträglich ist, und außerdem ist Wasser zugegen, welches ebenfalls schädlich

---

*Ann.* 118. 122. — <sup>2</sup> *Ann.* 155. 267.



wirkt, und nur die Anwendung höchst konzentrierter Säure gestattet.

Beides auszuschließen gelingt durch Anwendung des Jodphosphoniums, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure frei wird, nach HOFMANN'S Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium verwandelt wird. Wenn die Jodwasserstoffsäure des auf diese Weise neugebildeten Jodphosphoniums wieder zersetzt wird, so wiederholt sich dasselbe Spiel, bis endlich die ganze Menge von Jodphosphonium in Jodphosphor und Phosphoniumjodid nach folgender Gleichung  $4\text{PH}_4\text{J} - 4\text{H} = \text{PJ} + 3\text{PH}_4\text{J}$  verwandelt ist. Obgleich sich das Jodphosphonium bei Reduktionsversuchen in der angegebenen Weise verhält, ist sein Reduktionsvermögen doch viel geringer als das der Jodwasserstoffsäure. Trotzdem ist nach BAEYER das Jodphosphonium ein wertvolles Reagenz, weil es bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit führt, wie das Natriumamalgam bei den Säuren.

Die Darstellung des Jodphosphoniums soll aus diesem Grunde, sowie weil es zur Gewinnung phosphorhaltiger organischer Verbindungen verwendet wird, hier beschrieben werden.

Die zuerst von BAEYER<sup>1</sup> angegebene Methode ist von HOFMANN<sup>2</sup> etwas modifiziert und dadurch die Ausbeute, wenn man mit größeren Quantitäten arbeitet, bis zur fast theoretischen gesteigert werden.

Im Laboratorium arbeitet man am besten so, daß man 400 g Phosphor, 680 g trockenes Jod und 240 g Wasser für je eine Darstellung verwendet. Zur Bearbeitung dieser Quantitäten muß man eine Retorte von 1 l Kapazität verwenden. In dieser Retorte wird der Phosphor in seinem gleichen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst, und in diese Lösung unter guter Abkühlung das Jod in kleinen Portionen eingetragen. Der Schwefelkohlenstoff wird alsdann sorgfältig im Wasser-

<sup>1</sup> Ann. 155. 269. <sup>2</sup> B. 6. 291.



bade abdestilliert, eine Operation, die mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Bleibt Schwefelkohlenstoff zurück, so entstehen in dem nun folgenden Sublimationsprozesse flüchtige schwefelhaltige Produkte, zumal Schwefelwasserstoff, welcher in der That niemals vollständig zu vermeiden ist. Zur möglichsten Entfernung des Schwefelkohlenstoffs leitet man deshalb durch die gelinde erwärmte Retorte schliesslich einen trockenen Kohlensäurestrom. Nach dem Erkalten wird an Stelle des Kühlers eine 1,3 bis 1,5 m lange, 3 bis 4 cm weite Röhre aus starkem Glase an die Retorte angefügt, und das Ende des Rohres mit einem Gasleitungsrohr in Verbindung gebracht, das in eine mit etwas Wasser gefüllte Flasche taucht, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren. Darauf lässt man durch einen Tropftrichter Wasser in die Retorte namentlich anfangs recht langsam einfließen, damit ein Verdampfen desselben möglichst vermieden werde. Während der ganzen Operation bewegt sich durch den Apparat ein langsamer Kohlensäurestrom, welcher einem etwaigen Zurücksteigen des für Absorption des Jodwasserstoffsäuregases vorgelegten Wassers vorbeugt. Damit ist zugleich jede Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat, welche, mit heissem Jodphosphoniumgase in Berührung kommend, leicht Explosionen veranlassen könnte, vollständig beseitigt. Nachdem alles Wasser eingetragen ist, erwärmt man die Retorte anfangs gelinde, später bis zum schwachen Glühen, und treibt alles Jodphosphonium in das Glasrohr. Eine gut geleitete Sublimation nimmt 8 bis 9 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten zerschlägt man am besten das Glasrohr, und erhält so das Jodphosphonium in dicken salmiakähnlichen Krusten.

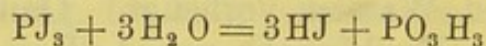
Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen muss man dickwandige, nicht zu weite Röhren auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich ist. Man bringt zuerst die abgewogene Menge Jodphosphonium hinein, gießt den Kohlenwasserstoff z. B. darauf, und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohlensäure, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffes Explosion eintreten kann. Nach



der Reduktion findet man das Jodphosphonium in lange rote Nadeln verwandelt, die wahrscheinlich die Zusammensetzung PJ haben. Diese Zersetzung findet im Rohr bisweilen auch ohne Eintritt einer Reduktion statt. Sie hat dann nach der Gleichung  $\text{PH}_4\text{J} = \text{PJ} + \text{H}_4$  stattgefunden, wodurch sich der starke Druck erklärt.

Während das Jodphosphonium also viel schwächer reduzierende Wirkungen als die Jodwasserstoffsäure zeigt, kann die eine der Bedingungen, welche BAEYER bei Anwendung von Jodphosphonium zu erfüllen wünschte, nämlich die Ausschließung des freien Jodes während der Reduktion durch Zugabe von Phosphor bewerkstelligt werden. Der Vorschlag rührt von GRÄBE<sup>1</sup> her, und durch ihn erst ist das Verfahren zur allgemeinen Verwendung gelangt, indem dadurch die höchst lästige gleichzeitige Entstehung jodierter Produkte ausgeschlossen wird.

Der freie Phosphor wird mit dem Jod sofort zu Jodphosphor zusammentreten, welcher bei Gegenwart von Wasser sich wiederum in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure umsetzen wird.



Man wendet gelben und roten Phosphor an. Namentlich bei Gegenwart des ersteren, der aber nicht unbedingt dazu nötig ist, lassen sich viele Reduktionswirkungen schon durch Kochen am Rückflusskühler erreichen, wenn man die Jodwasserstoffsäure recht konzentriert nimmt. Die dabei aus dem Kühlrohr gasförmig entweichende Säure kondensiert man durch vorgelegtes Wasser.

BAEYER<sup>2</sup> befestigte auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem T-Rohr in Verbindung steht, so daß man durch den einen verschließbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den anderen das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man etwa 200 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 50 g Jodoform,

<sup>1</sup> Ann. 163. 148. — <sup>2</sup> B. 5. 1095.



erhitzt bis zum Kochen, trägt dann Phosphor in sehr kleinen Stückchen ein, bis auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige Menge Phosphor in kleinen Portionen zu, wodurch das Jodoform  $\text{CH J}_3$  zu Methylenjodid  $\text{CH}_2 \text{J}_2$  reduziert wird, welches durch Destillation gewonnen werden kann.

Stärkere Reduktionswirkungen werden aber auch bei dieser Methode, wie im ursprünglichen BERTHELOTSchen Verfahren, im Einschlussrohr erzielt. Das angewandte Quantum Jodwasserstoffsäure braucht nicht groß zu sein. Nach GRÄBE<sup>1</sup> sollte es genügen so viel zu nehmen, daß der Wassergehalt hinreichend ist, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wiederum Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Für die Carbazolindarstellung benutzte er folgende Verhältnisse: 6 g Carbazol, 2 g Phosphor, 7–8 g Jodwasserstoffsäure. Er empfiehlt für solche Versuche schwer schmelzbares Glas anzuwenden.

Nach den neueren Angaben von LUCAS<sup>2</sup> erhält man aber die höchsten Reduktionsstufen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur bei Anwendung eines bedeutenden Überschusses der reduzierenden Agentien und bei genügend hoher Temperatur. So erhitzte er 1,5 g Anthracen im zugeschmolzenen Rohr mit der gleichen Menge roten Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) 12 Stunden auf 250° und erhielt so die höchst mögliche Hydrierungsstufe desselben, den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{14} \text{H}_{24}$ . Nach sechsstündigem Erhitzen war die Wasserstoffanlagerung erst bis zum Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{14} \text{H}_{20}$  fortgeschritten. GRÄBE war seiner Zeit nicht über  $\text{C}_{14} \text{H}_{16}$  hinausgekommen.

Chrysen hatte für unreduzierbar durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor gegolten, weil zu wenig Phosphor angewendet worden war. LIEBERMANN und SPIEGEL<sup>3</sup> kamen aber zum Ziele, als sie 1 Teil Chrysen mit 1 T. rotem Phosphor und 5 T. Jodwasserstoffsäure (vom spec.

<sup>1</sup> Ann. 163. 352. — <sup>2</sup> B. 21. 2510. — <sup>3</sup> B. 22. 135.



Gew. 1,7) 16 Stunden auf 250—260° erhitzten. Das Chrysen war auf diese Art in Chrysenperhydrür übergeführt worden.

Will man **Jodphosphor** als solchen zu Reduktion benutzen, so verfährt man nach ANNAHEIM<sup>1</sup> etwa so. Man löst 60 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff, trägt allmählich 8 g Phosphor in kleinen Stücken ein, verdampft den Schwefelkohlenstoff rasch auf dem Wasserbade und verjagt die letzten Reste mit einem trockenen Luftstrom.

4 g der zu reduzierenden Substanz (Diamidomethyloxysulfobenzid) wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und sofort mit etwa 30—50 ccm siedendem Wasser übergossen. Es begann augenblicklich eine lebhafte Gasentwicklung, Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, die Masse verflüssigte sich, und in wenigen Minuten war die Reaktion vorbei. Das Ausgangsmaterial war aber, bei dieser Art zu reduzieren, unverändert geblieben.

WILLIAMS<sup>2</sup> benutzte die reduzierende Wirkung einer Lösung von **arseniger Säure** in Kalilauge, um vom Nitrobenzol zum Anilin zu kommen. Zu dem Zwecke digerierte er das Nitrobenzol einige Zeit mit der Lösung, worauf sich nach kurzem Anilin durch Destillation gewinnen liefs.

**Das Kalium-** resp. **Natriumsulfhydrat** wird ganz nach Art des Schwefelammoniums (siehe dort) verwandt, und hat nur den Nachteil, durch Abdampfen nicht entfernt werden zu können.

**Magnesium**, in Pulver oder Bandform, ist bisher wenig zur Reduktion organischer Körper verwendet worden. BAEYER<sup>3</sup> benutzte es zur Reduktion von Säurechloriden, die zu dem Zweck mit Eisessig gemischt oder in demselben gelöst werden. Phtalylchlorid lieferte unter diesen Bedingungen Phtalaldehyd.

Sehr häufig benutzt werden **Natrium** und **Natriumamalgam** wegen ihrer sehr stark reduzierenden Kraft und der großen Bequemlichkeit ihrer Verwendung.

<sup>1</sup> Ann. 172. 51. — <sup>2</sup> Ann. 102. 127. — <sup>3</sup> B. 2. 99.



Das Natrium selbst wird meist zu Scheiben zerschnitten gebraucht, eine Form der Anwendung, die manches zu wünschen übrig läßt und namentlich da wenig angebracht ist, wo sich die Scheiben mit einer unlöslichen Schicht überziehen, die die Einwirkung der tiefer liegenden Teile verhindert.

HOFMANN<sup>1</sup> hat eine Presse angegeben, die das Natrium in Drahtform liefert. — Auch auf folgendem Wege kommt man ohne maschinelle Vorrichtung zu einem sehr fein verteilten Natrium.

Man erwärmt das Metall, das sich in einer Kochflasche mit Petroleum übergossen befindet, bis auf ca. 120°. Nach dem Verkorken wird die Flasche kräftig umgeschüttelt und nach Entfernung des Stöpsels an einem vor Erschütterung geschützten Ort erkalten gelassen. Man erhält so ein sehr fein granuliertes Metall. Geht man beim Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt das fein verteilte Natrium beim Erkalten wieder zusammen. LEVY und ANDREOCCI<sup>2</sup> behaupten, daß bei Anwendung von geschmolzenem Paraffin an Stelle von Petroleum ein noch feiner verteiltes Produkt erhalten werde. Nach dem Schütteln wird das Paraffin abgegossen und der Rest mit auf 50° erwärmtem Petroläther fortgenommen. Man bewahrt das Metall dann am besten unter niedrig siedendem Ligroin auf, um es vor dem Gebrauch schnell trocknen zu können.

Man läßt Natrium auf wässrige, alkoholische und ätherische Lösungen wirken.

Zur Beschleunigung seiner Wirkung stumpft man meist von Zeit zu Zeit das entstandene Natronhydrat mit einer Säure ab unter Beobachtung der Vorsicht, daß nicht die Flüssigkeit als solche sauer wird.

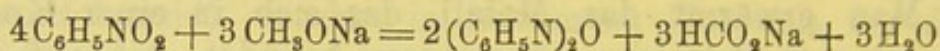
Eine Lösung von Natrium in Methylalkohol (nicht Äthylalkohol) ist nach KLINGER<sup>3</sup> (siehe weiterhin WITTS Bemerkung über Zinnoxidulnatron) besonders zur Reduktion von Nitrokörpern zu Azokörpern geeignet. Er verfuhr zu dem Zwecke so: 10 T. Natrium wurden in 250 T. Methyl-

---

<sup>1</sup> B. 7. 534. — <sup>2</sup> B. 21. 1464. — <sup>3</sup> B. 15. 866.



alkohol gelöst, 30 T. reines Nitrobenzol zugefügt, und dann wurde die Lösung 5—6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. Sie färbt sich braunrot und bleibt vollkommen klar. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols färbt sich die Lösung heller, Kristalle von Natriumformiat scheiden sich aus, und endlich bleibt eine öldurchtränkte, hellgelbe Masse zurück. Behandelt man diese mit Wasser, so scheidet sich hellgelbes flüssiges Azoxybenzol aus, das sehr bald erstarrt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



und die Ausbeute ist sehr reichlich. Aus 30 g Nitrobenzol wurden 23 g Azoxybenzol statt der sich theoretisch berechnenden 26 g, also 90 %, erhalten.

Bei *p* und *o*-Nitrotoluol konnten nach dem Verfahren Azoxytoluole nicht erhalten werden.

Reduktionswirkungen mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung erzielt man am besten so, daß man das Natrium in die kochende Lösung einträgt. Zuerst ist wohl **BAEYER**<sup>1</sup> so verfahren behufs Reduktion des Chloroxindolchlorids.

**LADENBURG**<sup>2</sup>, welcher dann die Methode ganz besonders empfohlen hat, giebt an, daß es wesentlich zu sein scheint, absoluten Alkohol in möglichst geringem Überschufs zu nehmen und dafür zu sorgen, daß die Temperatur fortwährend die des Siedepunkts der alkoholischen Lösung sei.

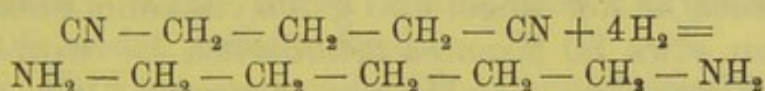
Zur Umwandlung von Pyridin in Piperidin löste er in einem geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler verbunden war, 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und erwärmte auf dem Wasserbade. Dann trug er nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und unter trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wurde, oder sich Natriumalkoholat ausschied, setzte er Alkohol zu, und wurde die Reaktion so schnell als möglich zu Ende geführt.

<sup>1</sup> B. 12. 459. — <sup>2</sup> Ann. 247. 51.



Ist alles Natrium verbraucht, so läßt man erkalten, fügt etwa das gleiche Volum Wasser zu, und destilliert vorsichtig aus einem Bade ab. Das gebildete Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird das Destillat zur Trockne gedampft. Die Ausbeute ist so gut wie theoretisch.

Zur Darstellung des Pentamethyldiamins aus Trimethylencyanür verfuhr er so, daß er letzteres in der 8fachen Menge absoluten Alkohols löste und nach und nach 4 Teile Natrium unter Ausschluss von Feuchtigkeit eintrug.



Weit stärker reduzierend resp. wasserstoffanlagernd als in äthylalkoholischer wirkt Natrium in amylalkoholischer Lösung.<sup>1</sup>

Es sinkt hierbei im Amylalkohol zu Boden, wodurch leicht ein Springen der Gefäße herbeigeführt wird. TAFEL<sup>2</sup> empfiehlt zur Vermeidung dieses Übelstandes den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand oder dergl. vor direkter Berührung mit dem Metall zu schützen.

Empfohlen, und zwar speziell für Hydrierung von Naphtalinderivaten, ist diese Methode zuerst von BAMBERGER<sup>3</sup> in der Form, daß man die kochende amylalkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz in kontinuierlichem Strahl zur Gesamtmenge des zur Reduktion bestimmten Natriums hinzufließen läßt; letzteres befindet sich in Form dünner Scheiben in einem geräumigen, möglichst langhalsigen und mit gut funktionierenden Kühler versehenen Kolben. Die Reaktionstemperatur wird bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols erhalten.

<sup>1</sup> Siehe auch BAEYER *B.* 12. 459. — <sup>2</sup> *B.* 20. 250.

<sup>3</sup> *B.* 20. 2916.



BAMBERGER bemerkt ausdrücklich, daß die hydrierten Basen auch entstehen, wenn man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung einträgt, jedoch in erheblich geringerer Menge; wendet man dabei Äthylalkohol an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab, und der weitaus größte Teil des z. B. verwandten Naphthylamins geht unverändert aus dem Reduktionsprozeß hervor.

Für gewöhnlich soll man folgender Art arbeiten:

Nachdem das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der von der Theorie geforderten Menge angewandt wird, sich aufgelöst hat — bei Anwendung von 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol entsprechen, sind dazu etwa 30 Minuten erforderlich — wird die noch heiße Flüssigkeit in Wasser gegossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet, der Amylalkohol mit Benutzung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert, und der Rückstand entweder durch Kristallisation oder fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80 % der Theorie, in vereinzelten Fällen erreichen sie fast die theoretische Zahl.<sup>1</sup>

Das Verfahren bietet vor der Anwendung der Jodwasserstoffsäure viele Vorteile. Man operiert in offenen Gefäßen, kann größere Quantitäten auf einmal in Angriff nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos — die gleichen Resultate wie mit jener. So gelingt es ohne Schwierigkeit, in das Phenanthren 4 Wasserstoffatome einzuführen, zu welchem Zweck man sonst den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlussrohr mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210°—240° erhitzte. In vereinzelten Fällen beobachtet man sogar Reduktionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist. So nimmt das Reten, welches der genannten Säure bei 100° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol 4 Atome Wasserstoff auf, und wird das der Hydrierung bisher gänzlich unzugängliche Diphenyl, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und

<sup>1</sup> B. 20. 3075.



Phosphor auf  $280^{\circ}$  nicht verändert wurde, nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit zu mehr als 70 % in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt.

Anthracen nimmt so nur 2 Atome Wasserstoff auf, während Jodwasserstoff und Phosphor eine vollständige Hydrierung ermöglichen, und auf dem Gebiet der einkernigen, bekanntlich sehr viel schwieriger reduzierbaren Kohlenwasserstoffe versagt die Methode überhaupt ihren Dienst.

Das Verfahren gestattet also nicht die Addition bis zur höchsten Hydrierungsstufe, vielleicht läßt sich das aber erreichen, wenn der Amylalkohol durch ein höher siedendes Produkt z. B. durch sekundären Octylalkohol, der bei  $180^{\circ}$  siedet, ersetzt wird.

Das Natrium verwendet man in ätherischer Lösung so, daß man die zu reduzierende Substanz in dem 5- bis 6-fachen Volum nicht entwässerten Äthers löst und das Metall einträgt.

Die Verwendung des Natriumamalgams entspricht ganz der des Natriums, nur wirkt es weniger heftig als dieses.

Man erhält es bekanntlich durch direktes allmähliches Eintragen von Natrium in Quecksilber, das sich am besten in einem Porzellanmörser befindet. Wegen der dabei auftretenden giftigen Quecksilberdämpfe muß man unter einem gutziehenden Abzuge arbeiten. Man mache es womöglich genau  $2\frac{1}{2}$  %ig, weil es sich dann, wie TAFEL<sup>1</sup> angiebt, pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen läßt, sodaß nicht über erbsengroße Stücke erhalten werden.

Auch beim Natriumamalgam beschleunigt die Abstumpfung des entstandenen Natriumhydroxyds durch eine Säure die Wirkung. Wie sehr sie je nach den Versuchsbedingungen variieren kann, beweisen die zahlreichen hydrierten Phtalsäuren, die BAEYER<sup>2</sup> mit seiner Hilfe erhalten hat. Daß es aber nicht jedesmal angebracht ist, das teilweise verbrauchte Natrium abzu-

<sup>1</sup> B. 22. 1870. — <sup>2</sup> Ann. 251. 290.



stumpfen, geht aus dem glänzenden Erfolge hervor, mit welchem EMIL FISCHER<sup>1</sup> für die Synthese des Zuckers die Laktone in saurer Lösung reduziert hat.

Das Lakton oder der laktonhaltige Syrup wird in einer Schüttelflasche in 10 T. Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, bis zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt, und dann eine kleine Menge 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> %igen Natriumamalgams eingetragen. Beim kräftigen Umschütteln wird dasselbe rasch ohne Entwicklung von Wasserstoff verbraucht. Man fährt mit dem Zusatze des Amalgams unter dauerndem Schütteln und zeitweisem Abkühlen fort, während durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Reaktion der Flüssigkeit stets sauer erhalten wird, bis gegen Ende der Operation Wasserstoff entweicht. Die Menge des Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch ausprobiert, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0,2 ccm, mit FEHLINGScher Flüssigkeit titriert. Das Maximum der Reduktion der Kupferlösung bezeichnet den Punkt, wo die Reduktion unterbrochen wird. Reine Laktone brauchen etwa ihre 10—15fache Menge an 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> %igem Amalgam.

Das Natriumamalgam wird ebenfalls in alkoholischer und ätherischer Lösung verwendet. CLAUS<sup>2</sup> trug in reines Bittermandelöl, das in dem 5—6fachen Gewicht nicht erwässerten Äthers aufgelöst war, einen Überschuss von teigartigem Natriumamalgam ein. Es trat sofort energische Reaktion ein, durch welche der Äther ins Sieden geriet, weshalb stark gekühlt wurde, da die Produkte um so weniger gefärbt ausfielen, je niedriger die Temperatur gehalten wurde.

SAYTZEFFS<sup>3</sup> Arbeiten beweisen die stark reduzierende Kraft des mit Wasserstoff beladenen **Palladiums**. Er führte mittelst desselben z. B. Nitrobenzol in Anilin über. Die Methode läßt an Bequemlichkeit alles zu wünschen übrig.

Die **phosphorige Säure**, welche als reduzierendes

---

<sup>1</sup> B. 23. 932. — <sup>2</sup> Ann. 137. 92. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 114. 128.



Agens keine besonderen Vorteile bietet, ist nur selten für diesen Zweck verwendet worden.

Auch **Schwefelwasserstoff** wirkt auf organische Substanzen reduzierend, jedoch kaum in neutraler oder saurer Lösung. Im letzteren Falle erreicht man noch vielleicht dann eine Einwirkung, wenn man ihn *statu nascendi* anwendet, wie man es erreichen kann, wenn man in saure Lösungen Schwefelzink, Schwefelbarium oder Schwefelcalcium etc. etc. einträgt.

Fast niemals in dieser Form verwendet, ist er ein häufig kaum zu ersetzendes Mittel für Reduktionswirkungen in alkalischer Lösung. Seine Wirkung beruht bekanntlich darauf, daß seine beiden Wasserstoffatome sich mit Sauerstoff zu Wasser verbinden, während der Schwefel als solcher abgeschieden wird, resp. im überschüssigen Schwefelalkali gelöst bleibt. Arbeitet man in ammoniakalischer Lösung, so kann man schliesslich durch längere Zeit fortgesetztes Kochen mit Wasser den gesamten Überschufs entfernen.

Gewöhnlich verfährt man so, daß man, nach Zusatz von Ammoniak zu der zu reduzierenden Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff einleitet, wenn nötig wiederum Ammoniak zusetzt und das Schwefelwasserstoffeinleiten wiederholt u. s. f.

Durch **Schwefelammonium** kann man von mehreren Nitrogruppen eine nach der anderen reduzieren. Früher hielt man diese Methode für die einzige zu dem Zwecke brauchbare, jedoch kann man dies auch mit anderen Reduktionsmitteln erreichen (siehe S. 290).

Sehr häufig verwendet man alkoholische Lösungen von Schwefelammonium, welche etwas schwächer zu wirken scheinen als wässerige. So giebt SCHULZE<sup>1</sup> an, daß *m*-Nitrobenzamid durch wässriges, nicht durch weingeistiges Schwefelammonium reduziert wird.

Bei vielen Gelegenheiten bietet aber auch sonst die alkoholische Lösung große Vorzüge vor der wässerigen. So teilen FRIEDLÄNDER und OSTERMAIER<sup>2</sup> mit, daß sie für die Darstellung des Carbostryls nur die Methode

<sup>1</sup> Ann. 251. 158. — <sup>2</sup> B. 14. 1916.



von MORGAN<sup>1</sup> zweckmässig fanden, welche in der Reduktion des Orthonitrozimmtsäureäthers mit wässerigem Schwefelammonium besteht. Bei der Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender Mengen harziger Produkte aber wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinigung des Carbostyrils. Verwendet man bei Darstellung von Carbostyryl aus Orthonitrozimmtsäureäther dagegen alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reaktion ohne die geringste Harzbildung, indessen entsteht hierbei neben Carbostyryl stets in grösserer oder geringerer Menge ein dem Carbostyryl ähnlicher Körper, das Oxycarbostyryl, der bei der Reduktion mit wässerigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt, ohne daß es ihnen gelang, durch Variieren der Konzentration oder der Quantität des Reduktionsmittels oder der Dauer der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präzisieren. Zur Gewinnung beider Substanzen verfahren sie in folgender Weise.

Orthonitrozimmtsäureäther wird in Portionen von 30 bis 40 g mit einem Überschuß von konzentriertem alkoholischen Schwefelammonium einige Stunde im Wasserbade in starkwandigen Sodaflaschen erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Teil des Oxycarbostyrils als Ammoniaksalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Die alkoholische, durch ausgeschiedene Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sehr verdünnter heißer Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Carbostyryl, während Oxycarbostyryl sich erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Zur Reduktion einer Nitrogruppe von dreien eignet sich ebenfalls alkoholisches Schwefelammonium. Schon TIEMANN<sup>2</sup> hatte Tinitrotoluol zu Dinitrotoluidin reduziert. Die schlechte Ausbeute, welche BEILSTEIN<sup>3</sup> nach dem Verfahren erhielt, veranlaßte ihn, ein bessere Ausbeute

<sup>1</sup> *Chem. News* 36. 269. — <sup>2</sup> *B.* 3. 218. — <sup>3</sup> *B.* 13. 243.



lieferndes mitzuteilen. Er fand es viel vorteilhafter, 1 Teil Trinitrotoluol mit 2 Teilen Weingeist anzurühren und dazu allmählich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Moleküle) in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefelammonium zuzufügen. Nach jedem Zusatz von Schwefelammonium reibt man den Niederschlag gut durch, läßt dann kurze Zeit stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag kocht man so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als Ammoniak noch eine Fällung verursacht. Durch Umkristallisieren erhält man das Dinitrotoluidin rein.

BEILSTEIN und KURBATOW<sup>1</sup> ließen auch in der Hoffnung, nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduzieren, alkoholisches Schwefelammonium auf diesen Körper einwirken, erhielten aber nicht Chlornitroanilin, sondern einen schwefelhaltigen Körper, gebildet durch Austausch von Chlor gegen Schwefel. Versuche in andern Reihen überzeugten sie, daß Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur dann reduzierend einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer andern Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol. In allen andern Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder gegen Schwefelwasserstoff ausgetauscht.

Alkoholisches Schwefelammonium wird auch zu Reduktionen im Einschlußrohr verwendet, so von SCHÖPFF zur Reduktion der *m*-Nitro-*p*-Anilidobenzoësäure.

**Schweflige Säure**<sup>2</sup> dient vorwiegend dazu, Chinone in Hydrochinone überzuführen. Durch die wässerige Chinonlösung wird schwefligsaures Gas geleitet. Beim

<sup>1</sup> B. 11. 2056.

<sup>2</sup> Nach NEUMANN entwickelt man schwefligsaures Gas aus einem KIPPSchen Apparat, welcher mit roher konzentrierter Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Teilen Calciumsulfid und 1 Teil Gyps gefüllt ist. 0,5 kg erzeugen einen ungefähr 30 Stunden anhaltenden konstanten Gasstrom. (B. 20. 1584.)



Chinon par excellence wird die Lösung durch Bildung eines Zwischenprodukts des Chinhydrons erst braun, entfärbt sich aber wieder unter Bildung von Hydrochinon, das mit Äther extrahiert wird (siehe S. 244).

Mit **Traubenzucker** reduziert man so, daß man zu alkalischen Lösungen eine etwa 10 %ige Lösung desselben setzt und alsdann zum Kochen erhitzt. Er wird vielfach zur Reduktion von Farbstoffe liefernden Verbindungen verwendet.

Mit **Zink** kann man in neutraler Lösung Wasserstoff entwickeln und auf diese Art in solcher reduzierend wirken. Viele Ammoniaksalze und Aminsalze entwickeln nämlich bei Gegenwart von Zink und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur aber besser noch bei 40° und darüber aus Wasser Wasserstoffgas, und LORIN<sup>1</sup> gelang es durch Einwirkung von Zink und Eisen auf eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das zur Lösung zugesetzte Aceton in Isopropylalkohol umzuwandeln.

LEYKAUF<sup>2</sup> giebt an, daß eine Lösung von Kupfervitriol in 3 Teilen Wasser, nachdem sie auf 90° erhitzt ist, beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas entwickelt.

Für gewöhnlich reduziert man mit Zink in alkalischer Lösung. Nach beendigter Einwirkung kann man dann das Zink durch Kohlensäure ausfällen. Man verwendet wässrige und alkoholische Kalilauge. Nach ZAGOUMENNY<sup>3</sup> eignet sich die letztere Form speciell für die Reduktion von aromatischen Ketonen zu Alkoholen. Benzophenon geht, auf diese Art behandelt, z. B. in Diphenylcarbinol über, während es mit Essigsäure und Zink Benzopinakon liefert.

Aber auch in saurer Lösung, die dann meist eine alkoholische ist, findet es Verwendung. Man giebt zu der betreffenden Lösung das Metall und setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure oder Essigsäure zu. BISCHOFF<sup>4</sup> löste z. B. 5 g

<sup>1</sup> *Ann.* 139. 374. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 19. 124. — <sup>3</sup> *Ann.* 184. 175.

<sup>4</sup> *Ann.* 251. 365.



Orthonitrobenzoylmalonsäureester in 50 g absolutem Alkohol, gab in die erkaltete Lösung 14,7 g gereinigte Zinkblechschmitzel, stellte das ganze in Eis, und leitete nunmehr einen Strom von trockenem salzsaurem Gas durch.

PERKIN<sup>1</sup> verwandte zur Reduktion Kupferzink und Eisessig.

Arbeitet man mit Zink in essigsaurer Lösung, so bietet das den Vorteil vor Anwendung der Mineralsäuren, daß das Zink schliesslich durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann.

Außerordentlich stark reduzierende Eigenschaften besitzt der **Zinkstaub**.

Er wird bekanntlich bei der Darstellung des Zinks im Großen erhalten, indem sich in den eisernen Vorlagen, in welche das Zink aus Muffeln oder Röhren destilliert, zuerst eine staubförmige Masse der Zinkstaub ansammelt, der ein Gemenge von feinverteiltem Zink mit Zinkoxyd ist und häufig Cadmium enthält.

Wir verdanken BAEYER die Einführung dieses wichtigen Reduktionsmittels, welches, speciell zur Reduktion aromatischer Verbindungen verwendet, diese bis zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reduziert. Mit seiner Hilfe reduzierten GRÄBE und LIEBERMANN<sup>2</sup> das Alizarin zum Anthracen, worauf sie dann die Darstellung des künstlichen Krapprotes durchführten.

Destillationen mit Zinkstaub führt man stets mit einem großen Überschusse von diesem aus. Am besten destilliert man aus Röhren von schwer schmelzbarem Glase, die im Verbrennungsofen liegen, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlensäure. Sollte die Einwirkung gar zu heftig sein, so mischt man trockenen Sand hinzu.

Zinkstaub wirkt aber auch schon bei Kochen mit Wasser sehr stark reduzierend. MILLER<sup>3</sup> empfiehlt das Verfahren deshalb, weil ohne Anwendung von Säuren die Reduktion in manchen Fällen ebenso gut von statten gehe, ohne

<sup>1</sup> B. 16. 1031. — <sup>2</sup> B. 1. 49. — <sup>3</sup> B. 13. 269.



daß sich Zinksalze bilden, welche die Untersuchung der Reduktionsprodukte erschweren. Er speciell spaltete Azofarbstoffe nach diesem Verfahren. Diese Farbstoffe zerfallen bei dieser Reaktion unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Komponenten als Amidverbindungen. So giebt Chrysoidin  $C_6H_5N=N-C_6H_3(NH_2)_2$  bei der Reduktion Anilin und Triamidobenzol.

Für gewöhnlich giebt man jedoch Säuren zu und reduziert in wässriger oder alkoholischer Salzsäure. Diese Reduktionen erfordern oftmals viel Zeit. So kochte SCHLIEPER<sup>1</sup> das  $\alpha$ -Naphthindol in alkoholischer Lösung unter zeitweisem Zusatze von Zinkstaub und Salzsäure, bis ein in die Flüssigkeit getauchter Fichtenspan sich nicht mehr blauviolett färbte. Bei Anwendung von 5 g dauerte es 12 bis 15 Stunden, bis die Überführung in  $\alpha$ -Hydronaphthindol vollendet war.

Ganz besondere Vorzüge besitzt aber, wie aus KRAFFTS<sup>2</sup> Ausführungen folgt, der Zinkstaub für Reduktionswirkungen bei Gegenwart von Eisessig. Dieses bequem zugängliche und wirksame Wasserstoffgemisch hält die organische Substanz meist leicht in Lösung, verzehrt sich nicht rasch bei andauernder Verwendung in der Hitze, und ist vom Hauptprodukt ohne besonderen Verlust an Zeit und Material meist leicht zu trennen. Durch die kristallisierbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reduzierbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, und es büßt die Essigsäure ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu kompakten Krusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das lösliche Endprodukt durch einfaches Abgießen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser, falls es darin unlöslich, in wenigen Augenblicken isoliert werden. In Glasgefäßen, in denen eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Teil des Zinkstaubes durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; allein wenn man das Metall-

<sup>1</sup> Ann. 239. 237. — <sup>2</sup> B. 16. 1715.



pulver nicht auf einmal, sondern nach je 2 bis 3 Tagen zufügt, so bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche. Es werden sich übrigens bei Alkoholen z. B., die nach dieser Methode aus Aldehyden reduziert werden, wie es KRAFFT gethan, sofort deren Essigester bilden.

FISCHER und HEPP<sup>1</sup> reduzierten Anilidonaphtochinonanil mit Zinkstaub in einer mit Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung (15 g Substanz, 200 g Eisessig, 50 g Schwefelsäure mit 50 g Wasser verdünnt und 70 Teile Zinkstaub) und erhielten Anilin und Naphtalin als Spaltungsprodukte.

Zinkstaub dient auch zur Ausführung von Reduktionen in alkalischen Lösungen.

Man kocht ammoniakalische Lösungen mit dem Metallpulver am Rückflusskühler, und benutzt sowohl wässriges wie alkoholisches Ammoniak, welches letztere aus etwa 60%igem Alkohol bereitet wird. Bei längerer Dauer des Kochens giebt man von Zeit zu Zeit etwas frisches Ammoniak zu. Doch verläuft die Reaktion nicht immer glatt, so erhielt LAUTERBACH,<sup>2</sup> als er freie Binitronaphtolsulfonsäure in 1,5 l Wasser löste, dann Zinkstaub und nach kurzem Stehen Ammoniak zufügte, eine blutrote Lösung, aus welcher sich statt des Reduktionsproduktes Kristalle von der Formel  $C_{20}H_{18}N_3O_{12}S_2$  abschieden.

Zinkstaub und Natron- oder Kalilauge werden ebenfalls häufig verwendet.

MESSINGER<sup>3</sup> benutzte die Mischung auch, um ein Gemenge von Mono- und Dijodthioxen zu Thioxen zu reduzieren. Ursprünglich hatte er die Reduktion in alkoholischer Lösung mit Natrium ausgeführt. Dieses Reduktionsverfahren besaß in diesem Falle mannigfache Mängel. Es konnten höchstens 20 g Jodprodukt auf einmal verarbeitet werden, dann dauerte die Reaktion stets sehr lange Zeit, während welcher das Gemenge fortwährend geschüttelt werden muß. Ferner verflüchtigt sich durch die langwährende Wasserstoff-

<sup>1</sup> B. 21. 680. — <sup>2</sup> B. 14. 2030. — <sup>3</sup> B. 18. 1636.



entwicklung ziemlich viel Thioxen. Endlich gelingt es niemals, den Jodkörper völlig zu reduzieren, demzufolge noch eine ziemlich umständliche Trennung des Thioxens von den Jodthioxenen notwendig ist.

Alle diese Übelstände wurden vermieden, als er an Stelle von Natrium, Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reduktionsmittel verwendete. Um 100 g Jodprodukt zu reduzieren, wendet man eine Lösung von 100 g Ätznatron in 400 g Alkohol an, sowie 150 g Zinkstaub. In der kalten Natronlösung wird das Jodprodukt aufgelöst, dann der Zinkstaub eingetragen und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion vollständig durchgeführt ist. Das Thioxen samt dem Alkohol werden alsdann durch Wasserdampf abgeblasen.

LADENBURG<sup>1</sup> empfiehlt bei derartigen Reduktionen dem Zinkstaub eine kleine Menge Eisenfeile zuzusetzen.

Er führte die Reduktion der Chlortropasäure, die mittelst Natriumamalgam durchaus nicht gelingen wollte, zur Tropasäure leicht und glatt durch, indem er die erstere nach und nach in die zehnfache Menge konzentrierter Kalilauge eintrug und zu der Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile setzte. Um vollständige Reduktion herbeizuführen, ließ er das Reduktionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit und gab während dieser Zeit mehrmals kleine Mengen Zink und Eisen zu, so daß stets Wasserstoffentwicklung sichtbar war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall filtriert, mit Salzsäure übersättigt und das Zink durch kohlensaures Natron ausgefällt. Schüttelt man das Filtrat nach dem Ansäuern mit Äther aus, so geht in diesen die Tropasäure über.

Von DECHEND<sup>2</sup> rührt das Verfahren zu Reduktion von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen oder ohne letzteres unter Anwendung wässriger Salzlösungen her.

Man erhitzt z. B. 100 Teile Nitrobenzol auf 130° und trägt unter Umrühren eine Mischung von 100 Teilen

<sup>1</sup> Ann. 217. 11. — <sup>2</sup> D. R. P. 43230.



einer wässerigen, bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 Teilen Zinkstaub ein. Die Reaktion tritt sofort ein. Man gewinnt die Reduktionsprodukte, indem man sie dem Zinkoxyd durch Alkohol, Benzol etc. entzieht. Man kommt so zu Azoxybenzol, Azoxynaphtalin u. s. w. Wie Calciumchlorid wirken auch Natriumchlorid, Kaliumcarbonat, Kaliumacetat u. a. m.

Weit häufiger als das Zink wird das **Zinn** für Reduktionen verwendet, zu denen es ebenfalls in sauren und alkalischen Flüssigkeiten dienen kann.

Man verwendet das Zinn in Form von Granalien oder als Zinnfolie. Als Säure dient gewöhnlich Salzsäure, weil diese nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade entfernt werden, auf diese Art das reduzierende Agens also leicht wieder von dem Ausgangsmaterial getrennt werden kann. Das Verfahren rührt von BEILSTEIN<sup>1</sup> her.

Reduktionen mit Zinn und Salzsäure erfordern häufig, namentlich in der Kälte, sehr viel Zeit, andererseits kann die Einwirkung so heftig sein, daß man zu ihrer Mäßigung so verfahren muß, daß man dem eventuell kochenden Reduktionsgemisch — die Salzsäure wird im allgemeinen recht stark genommen — die zu reduzierende Substanz nur in kleinen Portionen zusetzt oder langsam zutropfen läßt.<sup>2</sup>

Aus den stark sauren Lösungen wird selbst in bedeutender Verdünnung das Zinn durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollkommen gefällt. Da das in der Kälte ausfallende Schwefelzinn kaum filtrierbar ist, ist, wenn irgend möglich, die Fällung in der stark erwärmten Flüssigkeit vorzunehmen. Hat man abfiltriert, so muß man zur Verjagung der freien Salzsäure abdampfen, was anfangs recht gut auf freiem Feuer geschehen kann. Auf wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt dann wieder Schwefelzinn. Das Filtrat wird wiederum eingedampft und nochmals auf seinen Zinngehalt geprüft, worauf wenn nötig, eine nochmalige Fällung desselben ausgeführt wird. Beim Eindampfen pflegt schliesslich das

<sup>1</sup> Ann. 130. 243. — <sup>2</sup> MERZ und ZETTER B. 12. 2039.



salzsaure Salz der betreffenden Base herauszukristallisieren, welche Salze meist in der stark salzsauren Mutterlauge so gut wie unlöslich sind.

HÜBNER<sup>1</sup> verfuhr zur Gewinnung des Reduktionsproduktes folgendermaßen:

10 g Benzorthonitroanilid wurden mit der nötigen Menge feingekörnten Zinns (1 Molekül Anilid auf 3 Atome Zinn) gemischt, mit starker roher Salzsäure das Gemisch zu einem dünnen Brei angerührt und in einem Kolben so lange schwach erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen war. Da auch das Zinnchlorür mit Salzsäure unter diesen Verhältnissen Wasserstoff abgibt, so bleibt meist etwas Zinn ungelöst, von dem man die Flüssigkeit abgießt. Diese Lösung trocknete er ein. Den Rückstand rührte er mit etwas gesättigter Ammoniaklösung an und erwärmte ihn mit schwefelhaltigem Schwefelammon. Er verwendete dazu anfangs sehr wenig Schwefelammonium und fügte dann noch so lange kleine Mengen desselben hinzu, bis sich die feste Masse nicht mehr zu vermindern schien. Ungelöst bleibt dann nur das Reduktionsprodukt, das man abfiltriert und gut mit Wasser wäscht. Es ist wohl überflüssig, zu bemerken, daß die Methode nur für in Wasser unlösliche basische Körper verwendet werden kann.

Wasserunlösliche Basen kann man auch so gewinnen, daß man, nach Entfernen der Salzsäure durch Eindampfen, mit Natronlauge übersättigt, worauf die Base ausfällt, die von den anhängenden Verunreinigungen durch Umkristallisieren befreit wird,<sup>2</sup> und basische Körper, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, bläst man am besten, nachdem das Reduktionsgemisch alkalisch gemacht, mit Wasserdampf ab.

Viele Lösungen der reduzierten Körper zeigen speciell nach Entfernen des letzten Anteiles Zinn durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen die unangenehme Eigenschaft, sich dunkel zu färben. Da dies meist auf eine Oxydation

<sup>1</sup> *Ann.* 208. 304.

<sup>2</sup> *Z. B. LA COSTE B.* 15. 1920 und *NIEMENTOWSKY B.* 20. 1878.



durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist, so muß man sie, um das zu verhindern, entweder in einem mit BUNSENSchen Ventil versehenen Kolben eindampfen, oder während des Eindampfens für reduzierende Mittel sorgen, etwa Schwefelwasserstoff durchleiten, oder schweflige Säure resp. hydroschwefligsaures Natrium zusetzen; auch giebt man wohl wieder einen Tropfen Zinnchlorürlösung zu.<sup>1</sup>

Verträgt die Base nach dem Entzinnen das Eindampfen in Gegenwart der starken Salzsäure überhaupt nicht, so muß man sie durch Fällung oder durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Lösung zu gewinnen suchen.

Ist das salzsaure Salz wohl beständig, aber die Base selbst sehr empfindlich, so verfährt man etwa in der Art, wie es PUKALL<sup>2</sup> mit dem Orthoamidodiäthylresorcin gethan. Zur Abscheidung dieser in feuchtem Zustande äußerst leicht veränderlichen freien Base sättigte er die Lösung des reinen salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff und fällte sie alsdann mit Kalkwasser oder kohlensaurem Natron. Die abgeschiedenen Kristallblättchen wurden mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte getrocknet; dieses letztere geschähe wohl besser in einer indifferenten Atmosphäre.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, daß bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure, wie beim Zink, unter Umständen gechlorte Amidoverbindungen erhalten werden können. Will man deren Entstehung sicher vermeiden, so reduziert man mit Zinn und Essigsäure. FITTIG<sup>3</sup> teilt z. B. mit, daß bei der Reduktion von Parabromnitrobenzol mit Zinn und Salzsäure sich neben Bromanilin regelmäfsig Chlorbromanilin bildet, und KOCK<sup>4</sup> erhielt aus 70 g Nitrobenzol bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 29 g Anilin und 17,5 g reines Parachloranilin.

Außer in wässriger reduziert man mit Zinn und Salzsäure auch in alkoholischer Lösung. FRIEDLÄNDER

<sup>1</sup> B. 20. 1148. — <sup>2</sup> B. 20. 1148. — <sup>3</sup> B. 8. 15. — <sup>4</sup> B. 20. 1569.



und WEINBERG<sup>1</sup> behandelten zur Darstellung des Ortho-amidozimmtsäureäthers den Nitroäther in alkoholischer Lösung heiss mit Zinn und Salzsäure, bis nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natron der Amidoäther in hellgelben Nadeln (siehe S. 44). Die Reaktion verläuft bei Anwendung von 10 bis 20 g quantitativ.

Von FRIEDLÄNDER und MAHLY<sup>2</sup> rührt auch die Anwendung ätherischer Lösungen her.

Die Reduktion des Dinitrozimmtsäureäthers erfordert wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung besondere Vorsicht. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei Anwendung saurer wird ein Teil des Stickstoffs leicht als Ammoniak unter Bildung leicht löslicher Oxysäuren abgespalten. Um jede heftige Reaktion zu vermeiden, wurde deshalb Dinitrozimmtsäureäther in Portionen von 10 bis 20 g in Äther gelöst, mit konzentrierter Salzsäure und überschüssigem granulierten Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaktion wurde die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Äther und Zinn (durch  $H_2S$ ) befreit und nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda konzentriert. Schliesslich wurde durch Extraktion der mit Salzsäure zur Trockne gedampften Lösung mit Alkohol die Diamidohydrozimmtsäure gewonnen.

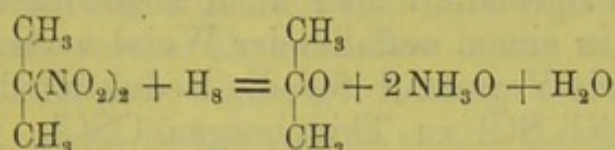
Hinsichtlich der Regel, dass bei Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure aus jeder Nitrogruppe eine Amidogruppe wird, ist zu bemerken, dass sie sicher nur zu gelten scheint, so lange an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe sich befindet.

VICTOR MEYER und LOCHER<sup>3</sup> haben nämlich gefunden, dass Dinitropropan beim Behandeln mit Zinn und verdünnter Salzsäure nicht das erwartete Reduktionsprodukt,

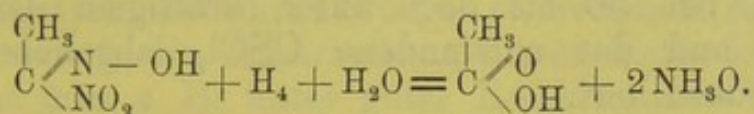
<sup>1</sup> B. 15. 1422. — <sup>2</sup> B. 16. 852. — <sup>3</sup> B. 8. 215.



sondern Aceton und Hydroxylamin lieferte. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung



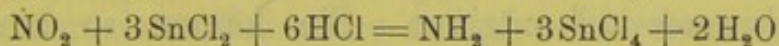
und Äthylnitrolsäure lieferte unter diesen Bedingungen (aber nicht mit Natriumamalgam) Hydroxylamin und Essigsäure



Viele Reaktionen gehen noch glatter als mit Zinn und Salzsäure mit saurer **Zinnchlorürlösung** vor sich.

Diese Beobachtung rührt von SPIEGELBERG her.<sup>1</sup> Er verfuhr so, daß zur klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 g Zinn im Liter enthält, die zu reduzierende Nitroverbindung gesetzt wurde. In der Regel tritt schon, ohne daß Erwärmen nötig, beim Umschütteln die Reaktion ein, die bei Anwendung einigermaßen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Übersäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, veranlaßt LIMPRICHT zu versuchen, ob sie sich nicht zur quantitativen Bestimmung der Gruppe  $\text{NO}_2$  in den organischen Verbindungen anwenden lasse. Die Umwandlung erfolgt im Sinne der Gleichung



und wirklich läßt sich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu bestimmen ist, der Gehalt an  $\text{NO}_2$  in der Nitroverbindung berechnen. Bei flüchtigen Nitroverbindungen arbeitet man im Einschlußrohr bei Wasserbadtemperatur.<sup>2</sup>

Später hat die Erfahrung gelehrt, daß ein Verhältnis

<sup>1</sup> B. 11 35 — <sup>2</sup> B. 11. 40.



von 40 g Zinnsalz in 100 ccm reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,19) das beste für diese Reduktionsflüssigkeit ist, von dem im Specialfall aber auch abgewichen wird. So giebt KERN<sup>1</sup> in einem auffallender Weise versagten Reichspatent folgende Vorschrift für die Reduktion des Perchlormercaptans  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  zu Thiophosgen  $\text{CSCl}_2$ .

20 Teile Perchlormercaptan werden mit einer Lösung von 27 Teilen kristallisiertem Zinnsalz in 10 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Wasser 12 Stunden unter Luftabschluß bei 30 bis 35° unter kräftigem Umrühren digeriert und das entstandene  $\text{CSCl}_2$  abgehoben oder direkt abdestilliert.

Wer einmal Thiophosgen nach den Angaben von RATHKE<sup>2</sup> durch Reduktion von Perchlormercaptan mit pulverförmigem Silber — alle andern von ihm versuchten Mittel erwiesen sich als noch weniger brauchbar — dargestellt hat, wird den Fortschritt ermessen können, den die Kunst des Reduzierens in den letzten 15 Jahren gemacht hat.

Häufig ist es vorteilhaft der sauren Zinnchlorürlösung etwas metallisches Zinn zuzusetzen.

In besonderer Art verwendeten BRUNNER und WITT<sup>3</sup> das Zinnchlorür. Orthodinitrobenzidin wurde mit der zur Reduktion nötigen Menge desselben verrieben, Salzsäure zugesetzt, und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis aus einer Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfiel. Das gebildete Zinnchlorid wurde hierauf durch Zusatz von Zinn und weiteres Erwärmen wieder reduziert, die Flüssigkeit stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Sie kamen so zum salzsauren Salz des Tetraamidodiphenyls.

Da Zinnchlorür auch in Alkohol leicht löslich, löst man es auch in alkoholischer Salzsäure.

Mit dieser Lösung ist man ebenso gut wie mit Schwefelammonium im stande, von mehreren Nitrogruppen eine, ohne daß die anderen angegriffen werden, zu redu-

<sup>1</sup> Patentanmeldung 5430. — <sup>2</sup> Ann. 167. 204.

<sup>3</sup> B. 20. 1025.



zieren. LAUTERBACH<sup>1</sup> erwähnt schon, daß bei der Reduktion der Binitronaphtolsulfonsäure mit Zinnchlorürhaltiger Salzsäure sich vorübergehend Nitroamidosäure bilde, ohne daß er sie als solche abgeschieden hätte, und NIETZKY<sup>2</sup> erhielt ebenfalls mit wässriger Lösung aus dem nitranilsauren Kali einen Körper, dem er die Konstitution eines Nitroamidotetroxybenzols  $C_6(OH)_4NH_2NO_2$  zuteilt, eine schrittweise Amidierung von mehrfach nitrierten aromatischen Substanzen von allgemeiner Brauchbarkeit ist aber nur mittelst alkoholischer Lösungen zu erreichen. ANSCHÜTZ<sup>3</sup> verdanken wir die Ausarbeitung dieser Methode.

Läßt man z. B. unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln in eine alkoholische Lösung von *m*-Dinitrobenzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam tropfen, so erhält man eine Reaktionsflüssigkeit, aus der sich ohne Schwierigkeit Nitranilin darstellen läßt; ebenso verhält sich *o*-*p*-Dinitrotoluol, welches *o*-Amido-*p*-nitrotoluol liefert. Das *o*-Nitro-*p*-Amidotoluol, welches sich ausschließlich bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte bildet, war in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reduktionsprodukt nicht aufzufinden. Es ergibt sich also die interessante Thatsache, daß durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe der Substanz reduziert wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont.

CLAUS,<sup>4</sup> der etwa gleichzeitig diese Eigenschaft des alkoholischen Zinnchlorür erkannte, läßt so verfahren, daß er z. B. Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol löst, konzentrierte Salzsäure zufügt und dann nach und nach die Lösung zu der zur Reduktion einer Nitrogruppe nötigen Menge von Zinnchlorür zufließen läßt.

Man reduziert auch mit einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 1 Teil konzentrierter Zinnchlorürlösung.

Alle bisher mitgeteilten Verfahren beziehen sich auf die Anwendung des Zinns in sauren Lösungen. Ist die

<sup>1</sup> B. 14. 2029. — <sup>2</sup> B. 16. 2094. — <sup>3</sup> B. 19. 2161.

<sup>4</sup> B. 20. 1379.



Gegenwart eines andern Metalles in der Lösung weniger störend, bezw. soll das Zinn wegen seines immerhin hohen Wertes als solches wiedergewonnen werden, so giebt man in die betreffende Lösung Zinkblechschnitzel. Das so erhaltene feine Metallpulver eignet sich in dieser Form besonders gut für fernere Reduktionsversuche.<sup>1</sup> Die Gegenwart von Zinnchlorür hindert z. B. durch seine Reduktionswirkung die sofortige Diazotierung der erhaltenen Lösung von Amidokörpern, während die Gegenwart von Zinkchlorid diese in keiner Weise beeinträchtigt. Man hat es also in diesem Falle dann nicht nötig, das Metall vor der Weiterverarbeitung aus der Lösung zu entfernen.

Aber auch in alkalischen Lösungen wird das Zinn viel zu Reduktionen verwendet. Zuerst empfohlen ist diese Methode von BÖTTGER und PETERSEN.<sup>2</sup> Die von ihnen für die Reduktion des Dinitroanthrachinon verwandte alkalische Auflösung erhielten sie durch Eintragen von fein pulverisiertem Zinnchlorür unter starkem Umrühren in ziemlich konzentrierte Ätzkali- oder Ätznatronlösung bis zur eintretenden Fällung von Zinnoxidulhydrat und darauffolgende Filtration. Mit dieser Lösung kochten sie die Nitroverbindung längere Zeit.

Von großer Wichtigkeit ist das Verfahren, seit WITT<sup>3</sup> darauf eine Methode begründet hat, welche die Darstellung von Azokörpern bezweckt. Während wir für die Bereitung hydroxylierter und amidierter Azoverbindungen die bequemen und quantitativ verlaufenden Methoden von GRIESS besitzen, sind wir für die Darstellung andrer Azoverbindungen fast ausschließlich auf die Reduktion der entsprechenden Nitrokörper angewiesen. Die ZININSche Methode der alkoholischen Kali- oder Natronlauge führt nur in vereinzelten Fällen zum Ziele. Die KLINGERSche Reduktion mit Natrium ist nur bei in Alkohol löslichen Nitroverbindungen verwendbar. Natriumamalgam wäre besser brauchbar, wenn es nicht schwer

<sup>1</sup> Z. B. GRÄBE *Ann.* 247. 291. — <sup>2</sup> *J. pr. Ch.* 112. 327.

<sup>3</sup> *B.* 18. 2912.



hielte, den Endpunkt der Reaktion zu treffen. Auch werden Zinkstaub und Natronlauge oder Zinkstaub und Calciumchloridlösung verwandt, aber die Trennung des Azokörpers aus der breiförmigen Reaktionsmasse ist umständlich, weil sie nur durch wiederholte Extraktion derselben mit Alkohol möglich ist. Ebenso ist die WESELSKYSche Methode: Schmelzen der Nitrophenole mit Kalihydrat nur für eine beschränkte Anzahl Körper verwendbar.

WITT benutzt nun Zinnoxidulnatron als Reduktionsmittel. Eine der umzuwandelnden Menge des Nitrokörpers äquivalente Menge Zinnchlorür wird abgewogen, in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Natronlauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung läßt man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf den Nitrokörper einwirken. Ist derselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es ihn mit dem Zinnoxidulnatron zu schütteln. Ist er in Alkohol löslich, so kann man seine alkoholische Lösung eintragen und bekommt alsdann durch die feine Verteilung, in der er sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduktion. Handelt es sich endlich um Nitrosulfonsäuren, so mischt man die wässrige Lösung ihrer Salze mit dem Reduktionsmittel.

Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich indessen, mit den Kaliumsalzen und mit Zinnoxidulkali zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser kristallisieren als die Natriumsalze.

Gewöhnlich kristallisiert der betreffende Azokörper beim Erkalten ohne weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft die Lösung zur Kristallisation und trennt eventuell schließlic noch den Azokörper vom Kaliumcarbonat durch wässrigen Alkohol.

FRIEDLÄNDER<sup>1</sup> empfiehlt das Zinnoxidulnatron auch zur Reduktion der Diazokörper zu Kohlenwasserstoffen.

<sup>1</sup> B. 22. 587.



Die Methode von GRIESS: mit Alkohol zu kochen, versagt öfters, z. B. beim *p*-Diazoxylol, und die FISCHERSche Methode: Überführung in ein Hydrazin und Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid, liefert zwar meistens bessere Ausbeuten, ist aber umständlich.

FRIEDLÄNDER vermeidet diese Übelstände, indem er die Reduktion der Diazoverbindungen in etwas anderer Weise bei Ausschluss von Alkohol ausführt. Die meisten Diazoderivate lösen sich in überschüssiger Natronlauge in der Kälte ohne Zersetzung, die alkalische Lösung ist meist ebenso beständig wie die saure. Fügt man ihr ein alkalisches Reduktionsmittel zu, so tritt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und an Stelle der Diazogruppe tritt ein Wasserstoff. Man verfährt beim Anilin beispielsweise in folgender Art.

Anilin wird in Diazobenzolchlorid übergeführt und die schwach saure, nicht zu verdünnte Lösung (1 : 10 bis 1 : 20) in überschüssige mit Eis versetzte kalte Natronlauge eingetragen. Setzt man jetzt zu der klaren alkalischen Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff, und nach beendeter Zersetzung schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Benzol. In derselben Weise erhält man aus  $\alpha$ -Naphthylamin direkt Naphtalin aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure. Die Umsetzung dürfte vornehmlich bei Substanzen angebracht sein, deren Reduktionsprodukte in Natronlauge unlöslich sind, also z. B. bei Überführung von Aminen in Kohlenwasserstoffe.

Zur Vermeidung der Oxydation der nach irgend einer Methode reduzierten Lösungen durch den Luftsauerstoff arbeitet man in einer Kohlensäureatmosphäre, leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, oder setzt zu derselben eine Lösung von unterschwefligsaurem oder hydro-schwefligsaurem Natrium. Diese letztere erhält man durch Einwirkung von etwas Zinkstaub auf saures schwefligsaures Natrium. Für manche Fälle ist auch ein Überschichten der Lösung mit Äther angebracht.

---



## Sulfurieren.

Das Sulfurieren bezweckt den Ersatz von Wasserstoffatomen organischer Verbindungen durch die Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$ .

Die Einführung kann bewirkt werden durch:

**Konzentrierte Schwefelsäure**, die man behufs stärkerer Einwirkung auch als **monohydratische Säure**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als **rauchende Schwefelsäure** verwendet, oder der man noch Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumbisulfat zusetzt.

An die Stelle der Schwefelsäure tritt in vielen Fällen das hierfür sehr brauchbare **Sulfuryloxychlorid**  $\text{SO}_3\text{HCl}$ .

Außerdem verwendet man noch für Sulfurierungszwecke Kaliumbisulfat, Kaliumpyrosulfat, neutrale und saure Sulfitsalze, Äthionsäurechlorhydrin etc., sowie die intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze.

Die Schwefelsäure wirkt auf manche Verbindungen bereits in der Kälte sulfurierend; so erhielt **KEKULÉ**,<sup>1</sup> als er Phenol (1 Teil) mit Schwefelsäure (1 Teil) einige Tage stehen ließ, 2 Phenolmonosulfosäuren.

Im allgemeinen wird man aber die Einwirkung durch Erwärmen unterstützen müssen. So erhält man nach **MICHEL** und **ADAIR**<sup>2</sup> die Benzolsulfosäure am besten, wenn man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure in einem mit Rückfluschkühler versehenen Kolben 20 bis 30 Stunden in gelindem Sieden erhält, wobei nach und nach  $\frac{4}{5}$  des angewandten Benzols in Lösung gehen.

Die Temperatur, bei welcher man die Sulfurierung vornimmt, ist von großem Einfluß auf die Stelle, welche die Sulfogruppe im Kern aromatischer Verbindungen einnehmen wird. Erwärmt man z. B. Naphtalin mäßig mit 0,75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so daß ein Teil des Naphtalins unangegriffen bleibt, so entsteht  $\alpha$ -Naphtalinmonosulfosäure, erhitzt man aber gleiche Teile

<sup>1</sup> Z. Ch. 1867. 199. — <sup>2</sup> B. 10. 585.



Naphtalin und Schwefelsäure auf  $200^{\circ}$ , so erhält man die  $\beta$ -Naphtalinmonosulfosäure.

Sulfuriert man Chinolin, so erhält man nur *o*- und *m*-Chinolinsulfosäure, die Paraverbindung wird erst gebildet, wenn man 10 Teile Chinolin mit 70 Teilen konzentrierter Schwefelsäure im Einschlußrohr während 24 Stunden auf  $275$  bis  $280^{\circ}$  erhitzt.<sup>1</sup> Eine weitergehende Sulfurierung findet in diesem Falle nicht statt, weil für diese beim Chinolin die Wirkung von freiem Schwefelsäureanhydrit eine wesentliche Bedingung ist.

NIETZKY<sup>2</sup> erhielt, als er in einer Reibschale 1 Teil trockenes gepulvertes  $\beta$ -Naphtol mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure anrührte, nachdem sich das Gemisch schwach erwärmt hatte, einen Kristallbrei von Naphtylschwefelsäure  $C_{10}H_7OSO_2OH$ , während schon SCHAEFFER<sup>3</sup> durch Behandeln des Naphtols mit konzentrierter  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade die Naphtolsulfosäure  $OH.C_{10}H_6.SO_3H$  dargestellt hat.

Es kann bei der Sulfurierung von Säuren vorteilhaft sein, statt von den freien Säuren von deren Kaliumsalzen auszugehen. So erhitzen HARTSHORN und JACKSON<sup>4</sup>  $\beta$ -anilinmetadisulfosaures Kalium mit gewöhnlicher Schwefelsäure in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Verkohlung und kamen zur Anilintrisulfosäure; und ebenso kann es umgekehrt den Verlauf der Reaktion sehr begünstigen, wenn man statt freier Basen deren Salze sulfuriert (siehe bei rauchender Schwefelsäure).

Im allgemeinen wird die Beendigung der Sulfurierung dadurch erkannt werden, daß sich das erhaltene Reaktionsgemisch als im alkalischen Wasser vollkommen löslich erweist.

Die Weiterverarbeitung der stark sauren Produkte erfolgt etwa so.

Man setzt ihnen  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Volum an Eis zu, worauf viele Sulfonsäuren alsbald auskristallisieren,<sup>5</sup> oder man

<sup>1</sup> D. R. P. 40901. — <sup>2</sup> B. 15. 307.

<sup>3</sup> Ann. 152. 293, siehe auch D. R. P. 18027. — <sup>4</sup> B. 21. 2033. B. 15. 1854.

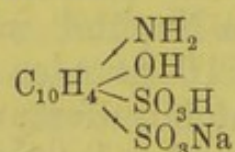


gießt die Mischung auf viel Eis bezw. auf mit Eis reichlich versetztes Wasser.

Die so erhaltene saure Flüssigkeit neutralisiert man mit Kalk (Calciumcarbonat) oder Baryt (Bariumcarbonat) und filtriert vom unlöslichen Gips oder Bariumsulfat ab. Das meist leicht lösliche Kalksalz der Sulfosäure wird nach dem Eindampfen auskristallisieren. Sollte dem Bariumsulfat ein unlösliches bezw. schwerlösliches Barytsalz einer Sulfosäure beigemischt sein, so wäscht man diesen Niederschlag aus und zersetzt ihn schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure, worauf man die Sulfosäure mit Äther etc. extrahiert, resp. in Form eines Salzes zu gewinnen sucht.

Neutralisiert man die saure Lösung mit Bleioxydhydrat oder Bleicarbonat, so wird die Sulfosäure als Bleisalz in Lösung bleiben, und man, wenn man vom Bleisulfat abfiltriert hat, durch Ausfällen des gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff sofort eine wässrige Lösung der freien Sulfosäure gewinnen können.

Manchesmal kann es angebracht sein, die saure Lösung mit Soda zu neutralisieren und zur Trockene zu dampfen. Man zieht aus diesem Rückstand alsdann die meist in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren mit diesem aus, oder man sucht die Natriumsalze direkt auszusalzen. So scheidet WITT<sup>1</sup> das saure Natriumsalz einer Amido- $\beta$ -Naphtholdisulfosäure



durch Kochsalz direkt in kristallisiertem Zustande aus seiner Lösung ab.

Bestimmt man nach Einwirkung der Schwefelsäure ihre unverbrauchte Menge durch Titration, wobei Tropäolinpapier als Indikator dienen kann,<sup>2</sup> so kann man die Zugabe an Baryumcarbonat auch so abmessen, daß man nach der Filtration sofort die freie Sulfosäure in Lösung hat.

<sup>1</sup> D. R. P. 49857. — <sup>2</sup> Ann. 219. 210.



Für manche Fälle der Sulfurierung eignet sich besonders die monohydratische Schwefelsäure.

Nach LUNGE stellt man dieselbe am besten in folgender Art dar. Man mischt gewöhnliche Schwefelsäure mit etwas rauchender, sodaß sie 98%ig wird, und gewinnt durch Gefrieren dieser einige Monohydratkristalle. Nunmehr kühlt man gewöhnliche, möglichst konzentrierte Säure auf mindestens 0° ab, wirft von den Kristallen hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die so eingeleitete Kristallbildung beendet ist. Hierauf trennt man die Kristalle, die bei Zimmertemperatur zur 100%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerfließen, von der Mutterlauge durch Absaugen.

Die dadurch, daß die von ihr derivierenden Azofarbstoffe Baumwolle ohne Beize waschecht färben, technisch so wichtig gewordene Benzidinmonosulfosäure<sup>1</sup> konnte z. B. nur mit solcher Säure gewonnen werden; rauchende Schwefelsäure oder sie ersetzende Gemische veranlassen nämlich gleich die Bildung von mindestens 4 Benzidinsulfosäuren. Zu ihrer Darstellung<sup>2</sup> verfährt man so, daß 1 Teil Benzidin oder zweckmäßiger schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratische Säure eingetragen und damit ca. 1½ Stunden auf 170° erhitzt wird. Die so erhaltene Schmelze gießt man in Wasser und filtriert die sich abscheidende Sulfosäure ab. (Über ihre neuere Darstellung aus saurem Benzidinsulfat siehe S. 309.)

VIGNON<sup>3</sup> erhitzt  $\alpha$ -Naphthol mit 3 Teilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° und kommt so zur  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure.

Die Anwendung rauchender Schwefelsäure bietet vor der gewöhnlichen den Vorteil, daß jede Nebenreaktion durch Wasser ausgeschlossen bleibt. Hat doch BENDER<sup>4</sup> gefunden, daß es gewisse Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthols giebt, auf welche die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen und dem beim Sulfurieren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur geradezu entsulfurierend einwirkt.

<sup>1</sup> B. 22. 2459. — <sup>2</sup> D. R. P. 38664. — <sup>3</sup> D. R. P. 32291.

<sup>4</sup> B. 22. 994.



Die rauchende Schwefelsäure wirkt durch ihren Anhydritgehalt natürlich viel kräftiger sulfurierend als die gewöhnliche Säure.

Trägt man z. B. nach GÜRKE und RUDOLPH<sup>1</sup> 1 Teil Naphtalin nach und nach in 8 Teile rauchende Schwefelsäure, 24 %  $\text{SO}_3$  enthaltend, ein und erhitzt die Mischung noch einige Stunden auf 180°, oder trägt man 1 Teil Naphtalin in 6 Teile rauchende Säure von 40 % Gehalt an  $\text{SO}_3$  mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrit verschwunden ist, so erhält man Naphtalintrisulfosäure. Giebt man es dagegen<sup>2</sup> in 5 Teile rauchende Säure von 40 % Gehalt und erhitzt 9 Stunden im Ölbade auf 160°, so kommt man zu einer Naphtalintetrasulfosäure.

Häufig wird es sich empfehlen, zur Vermeidung einer zu weit gehenden Sulfurierung so zu verfahren, daß man den betreffenden Körper in monohydratischer Schwefelsäure löst und nun so viel rauchende Säure zugiebt, daß deren Anhydritgehalt gerade zur Erreichung der gewünschten Sulfurierungsstufe genügt.

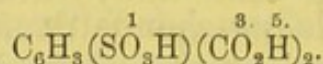
Auch hier wird man statt freier Säuren manchesmal besser Salze derselben, und statt Basen deren Salze verwenden. So ist nach WITT<sup>3</sup> die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies  $\alpha$ -Naphtylamin ziemlich heftig, und das Reaktionsprodukt enthält viele schwarze Verunreinigungen. Ganz glatt verläuft aber der Prozeß bei der Behandlung salzsauren Naphtylamins mit rauchender Schwefelsäure. Die scharf getrocknete Verbindung wird fein gepulvert und portionenweise in die rauchende Säure von 20 bis 25 % Anhydritgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Man unterbricht die Reaktion, noch ehe die ganze auf den Anhydritgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, und gießt die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Die entstandene  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus und wird durch Überführen ins Calciumsalz etc. gereinigt.

<sup>1</sup> D. R. P. 38281. — <sup>2</sup> D. R. P. 40893. — <sup>3</sup> B. 19. 578.



Wenn nötig, erhitzt man auch im Einschlußrohr. So gaben LA COSTE und VALEUR<sup>1</sup> Chinolinmonosulfosäure mit der zweifachen Menge rauchender Säure in ein solches, steigerten die Temperatur bis 250° und kamen zur Chinolindisulfosäure.

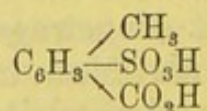
LÖNNIES<sup>2</sup> erhitze Isophtalsäure mit stark rauchender Säure auf 200° und kam so zur  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure



HEINE<sup>3</sup> hatte diese so erhalten, daß er Isophtalsäure in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrit unterwarf und dieses Gemisch längere Zeit gelinde erhitze, bis es in eine dunkle homogene Flüssigkeit umgewandelt war. Er konnte sie nur als Syrup erhalten, weil er sie aus Wasser zu kristallisieren versuchte, während LÖNNIES sie aus verdünnter Schwefelsäure in langen farblosen Nadeln oder Prismen erhielt, ein Verhalten, welches viele Sulfosäuren zeigen.

Auch BARTH<sup>4</sup> kam zur *m*-Sulfobenzoësäure in der Art, daß er zu trockener Benzoësäure, die sich in einem Kolben befand, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure leitete. Man erhält diese am einfachsten durch Erwärmen möglichst anhydritreicher Säure. Während der Operation trat starke Erwärmung des Gemisches ein, die die Einwirkung befördert.

Als FISCHLI<sup>5</sup> die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrit über fein zerriebene Toluylsäure leitete, wurden sie rasch absorbiert, und das Ganze bildete bald einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkt goß er das Produkt in Wasser und kam so zur Sulfoparatoluylsäure



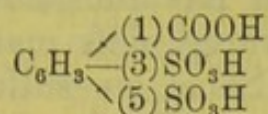
Ist die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure nicht genügend, so kann man sie nach dem Vorschlage von BARTH und SENHOFER<sup>6</sup> durch Zugabe wasserfreier Phos-

<sup>1</sup> B. 19. 996. — <sup>2</sup> B. 13. 704. — <sup>3</sup> B. 13. 493.

<sup>4</sup> Ann. 148. 33. — <sup>5</sup> B. 12. 616. — <sup>6</sup> Ann. 159. 217.



phorsäure in ihrer Wirksamkeit erhöhen. Zur Disulfo-  
benzoësäure



kamen sie, indem sie 10 g Benzoësäure mit 20 g Vitriolöl erwärmten und nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäure und 15 g sehr anhydritreicher Säure in ein Einschlussrohr gaben und auf 250° erhitzten.

BARTH und HERZIG<sup>1</sup> lösten 1 Teil Mesitylen in 10 Teilen rauchender Säure und erwärmten durch 2 bis 3 Tage auf 30 bis 40°. In gleichmäßigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden wurde 3 bis 4 Teile P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugefügt. Es ist dies keine müssige Vorsicht, da sonst oft partielle, sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Nach entsprechender Reinigung erhielten sie so die Mesitylen-disulfonsäure, während sich bei diesem Verfahren höchstens Spuren der Monosäure bilden.

WEIDEL und COBENZEL<sup>2</sup> überzeugten sich, daß rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf Cinchoninsäure ist. Sie erhielten aber eine Monosulfosäure in einer Ausbeute von 70% der Theorie, als sie 10 g wasserfreie Cinchoninsäure im Einschlussrohr mit 20 g Phosphorsäureanhydrit und 20 g Vitriolöl mischten und 6 Stunden auf 170 bis 180° erhitzten.

Das Arbeiten im Einschlussrohr kann man öfters umgehen, wenn man mit einem Gemisch von Schwefelsäuremonohydrat und Methaphosphorsäure arbeitet. Ein Gemisch von 2 Teilen des ersteren mit 1 Teile des letzteren wirkt nämlich beim Sulfurieren ähnlich wie eine rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25% Anhydritgehalt, entwickelt aber selbst bei 280 bis 300° nur Spuren von Schwefelsäureanhydrit.<sup>3</sup> Man erhält z. B. eine Rosanilinsulfosäure, wenn man 2 Teile Rosanilinsulfat oder -hydrochlorat in eine Lösung von 3 Teilen möglichst wasserfreier Metaphosphorsäure in 7 Teilen Schwefelsäuremonohydrat ein-

<sup>1</sup> *M. Ch.* 1. 808. — <sup>2</sup> *M. Ch.* 1. 845. — <sup>3</sup> *D. R. P.* 19721.



trägt, und auf dem Wasserbade oder besser auf 120 bis 130° bis zur völligen Alkalilöslichkeit erhitzt.

Schon erwähnt wurde, daß man öfters gut thut, statt freier Säuren deren Salze zu sulfurieren. Nimmt man Kalium- oder Natriumverbindungen, so kann die Anwesenheit der sauren Sulfate eine ebenso weitgehende Sulfurierung bewirken, wie es eben von der Phosphorsäure dargelegt worden ist.

Die Benzoltrisulfosäure war eine schwer zugängliche Verbindung, so lange man sie durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Säure und Phosphorsäure im Einschlußrohr<sup>1</sup> darstellen mußte. Man erhält dieselbe aber im offenen Gefäß, wenn man nach JACKSON und WING<sup>2</sup> z. B. 15 g benzol-*m*-disulfosaures Kalium in einer Porzellanschale mit 18 g konzentrierte Schwefelsäure mischt und über freier Flamme mit der Vorsicht erhitzt, daß die Ränder der Flüssigkeit nicht zu verkohlen beginnen. Nach einigen Minuten des Erhitzens wird die Masse teigig, und die Entwicklung der Dämpfe läßt nach. Die Ausbeute kann bis 44 % der Theorie betragen.

Man kommt auch zur Verbindung vom Kohlenwasserstoff als Ausgangsmaterial. In dem Falle kocht man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure bis zur Lösung des ersteren. Hierauf versetzt man die Lösung nochmals mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und fügt 60 bis 70 % vom Gewicht des angewandten Benzol an Kaliumsulfat zu. Aus einer untubulierten Retorte destilliert man alsdann  $\frac{1}{3}$  der gesamten angewandten Schwefelsäure ab. Den Rückstand behandelt man in Porzellanschalen in der oben angegebenen Weise.

Die Darstellung mancher Sulfosäuren ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure ungenügend, die rauchender Säure entweder zu energisch oder ebenfalls zu schwach sich erweist. Diese lassen sich in vielen Fällen beseitigen, wenn man der Schwefelsäure das **Sulfuryloxychlorid**  $\text{SO}_3\text{HCl}$  substituiert.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Ann.* 174. 244. — <sup>2</sup> *B.* 21. *R.* 49. — <sup>3</sup> *D. R. P.* 8764.



Man erhält dies nach BECKURTS und OTTO,<sup>1</sup> wenn man rauchende Schwefelsäure von etwa 40 % Anhydritgehalt in einer Retorte verflüssigt, mit welcher eine gut gekühlte Vorlage verbunden ist, und nunmehr so lange salzsaures Gas einleitet, als dieses noch aufgenommen wird. Bei der hierauf erfolgenden Destillation geht das Chlorhydrin über, welches durch einmalige Rektifikation als eine bei 149 bis 151° siedende Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Nach FRIEDLÄNDER<sup>2</sup> erhält man es sehr bequem durch Zusatz von Kochsalz zu rauchender Schwefelsäure in allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure verdünntem Zustande.

Nach LIMPRICHT,<sup>3</sup> der den Gegenstand sehr ausführlich untersucht hat, verläuft die Reaktion mit dem Sulfuryloxychlorid sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenprodukten. Namentlich bei Darstellung von Disulfonsäuren, deren Reinigung bei der Anwendung der Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, ist das Chlorhydrin vorzuziehen.

Der von ihm benutzte Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte, mit welcher eine tubulierte Vorlage luftdicht verbunden ist. Der Tubulus der Vorlage ist mit einem Ableitungsrohr für den Chlorwasserstoff versehen, und der Tubulus der Retorte wird entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen oder mit einem Tropftrichter in Verbindung gebracht, wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten soll. Die Retorte wird in ein Ölbad gesetzt und passend erwärmt.

In der Regel bilden sich mit dem Sulfuryloxychlorid dieselben Verbindungen wie mit der Schwefelsäure, nur mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre derselben.

50 g Nitrobenzol wurden mit der berechneten Menge des Chlorids behandelt, und nach 4 Stunden bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur war die Reak-

---

<sup>1</sup> B. 11. 2058. — <sup>2</sup> *Farbenfabrikation* 111. — <sup>3</sup> B. 18. 2172.



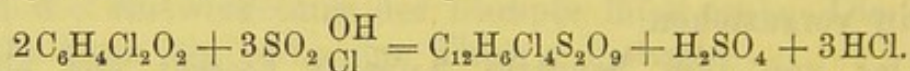
tion beendigt; es war wie mit Schwefelsäure Metanitrobenzolsulfosäure fast ausschließlich gebildet.

Die Toluidindisulfosäure wurde in derselben Art dargestellt. Zur Vermeidung von Verkohlung dürfte höchstens auf 160° erhitzt werden.

CLAISSON<sup>1</sup> kam zur Toluoltrisulfosäure, als er 1 Mol. toluoldisulfosaures Kalium in einem Kolben mit 3 Moleküle Sulfuryloxychlorid übergoss und die Temperatur so lange auf 240° hielt, bis sich eine herausgenommene Probe in Wasser völlig löste. Die Schmelze färbt sich höchstens weingelb und giebt relativ wenig Dämpfe aus.

Nach HODGKINSON und MATTHEWS<sup>2</sup> geht Dibromfluoren in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid versetzt in eine Dibromfluorensulfosäure über.

REINHARD<sup>3</sup> berichtet von einer komplizierter verlaufenen Reaktion, als er in 40 g Sulfuryloxychlorid 10 g feingepulvertes Dichlorresorcin eintrug. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung



Der Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_9$  soll nach ihm entweder das Anhydrit einer Dichlorresorcinsulfosäure oder eine aus 2 Dichlorresorcinkomplexen gebildete Sulfosäure sein. Der Grund des unregelmäßigen Verlaufs wird wohl in den freien Hydroxylgruppen des Dichlorresorcins gelegen haben, welche für die Sulfurierung besser vorher acetyliert worden wären.

Nach KENDALL<sup>4</sup> soll man Rosanilin mit Kalium- oder **Natriumbisulfat** in trockenem Zustande mischen und durch genügend lang fortgesetztes Erhitzen den gewünschten Grad des Sulfurierens erreichen können.

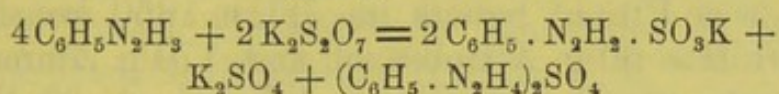
Für die Gewinnung hydrazinsulfosaurer Salze fehlte es an einer geeigneten Methode, bis FISCHER<sup>5</sup> hierfür das **pyroschwefelsaure Kalium** verwandte. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Molekül feingepulvertem  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (dargestellt durch Erhitzen von  $\text{KHSO}_4$ ) und 2 Molekülen

<sup>1</sup> B. 14. 307. — <sup>2</sup> B. 16. 1103. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 125. 332.

<sup>4</sup> Amerik. Pat. 421049. — <sup>5</sup> Ann. 190. 97.



der Base auf 80°, so erstarrt die breiige Masse in kurzem vollständig und enthält nun neben schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Hydrazin das phenylhydrazinsulfosaure Kalium. Zu seiner Isolierung löst man die Schmelze in heißem Wasser und entfernt den größten Teil der Schwefelsäure mit BaCO<sub>3</sub>, wodurch die in Lösung befindliche Base größtenteils ölförmig abgeschieden wird. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge die Hauptmenge des sulfosauren Salzes kristallinisch aus. Ob der Vorgang wirklich nach der Gleichung



verläuft, ist noch nicht ganz aufgeklärt.<sup>1</sup> Ausbeute beim äthylhydrazinsulfosaurem Kalium 80% der Theorie.

Alle bisher mitgeteilten Sulfurierungsmethoden sind nur für Körper der aromatischen Reihe gut verwendbar, während Sulfosäuren der aliphatischen Reihe fast ausschließlich durch doppelte Umsetzung gewonnen werden.

FEHLING<sup>2</sup> hat zwar schon im Jahre 1841 durch Überleiten von SO<sub>3</sub> über Bernsteinsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur nach 24stündigem Stehen des Gemisches aus diesem die Sulfobernsteinsäure abgeschieden, und HEMILIAN<sup>3</sup> hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Buttersäure erhalten, auch die Oxydation der Sulfhydrate der Alkohole führt zu ihnen u. s. w., eine sie leicht und in größerer Menge liefernde Methode ist aber erst von STRECKER<sup>4</sup> aufgefunden worden, welche in der Umsetzung von Alkylhalogenüren mit **schwefligsauren Alkalien** besteht. Von allen diesen eignet sich, wie HEMILIAN<sup>5</sup> bewiesen hat, das schwefligsaure Ammoniak am besten, da es die Gewinnung der meist sehr leicht löslichen Sulfosäuren fast ohne Verlust gestattet. Kocht man z. B. 20 g Jodäthyl mit einer Lösung von 20 g kristallisiertem Ammoniumsulfid in 40 ccm Wasser 6 Stunden am Rückflusskühler, so ist

<sup>1</sup> *Ann.* 199. 301. — <sup>2</sup> *Ann.* 38. 286. — <sup>3</sup> *B.* 6. 196.

<sup>4</sup> *Ann.* 148. 91. — <sup>5</sup> *Ann.* 168. 146.

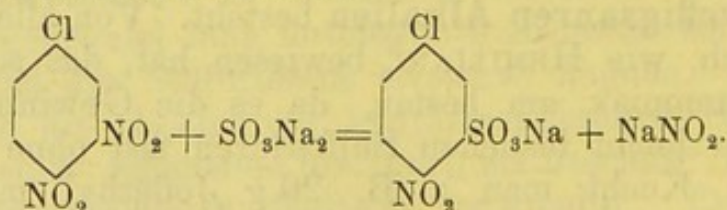


nach dieser Zeit alles Halogenür gelöst. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und so lange mit überschüssigem Bleioxyd gekocht, bis alles Ammoniak entwichen ist. Nachdem das Jodblei abfiltriert ist, wird das in Lösung befindliche äthylsulfosaure Blei mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Sättigen der erhaltenen Lösung mit Bariumcarbonat und Abdampfen wurden nunmehr 22 g äthylsulfosaures Barium statt der theoretischen 24 g erhalten.

Sehr merkwürdig ist, daß schwefligsaures Ammon auch auf Nitrokörper unter Bildung von Sulfosäuren reagiert, was PIRIA<sup>1</sup> bereits im Jahre 1850 konstatierte. SMIT<sup>2</sup> erhitzte 60 g Nitrobenzol und 170 g Ammonsulfit nach Zusatz von 1 l absolutem Alkohol ca. 30 Stunden im Wasserbade. Das schwefligsaure Ammon stellt er durch Einleiten von feuchtem SO<sub>2</sub> und überschüssigem NH<sub>3</sub> in absoluten Alkohol (nach MUSPRATT) dar. Um sein Gemisch alkalisch zu erhalten, fügte er Ammoniumcarbonat zu, welches sich beim Sieden allmählich zersetzte und kristallinisch im Kühler niederschlug, der dadurch öfters verstopft wurde.

Nach beendigter Reaktion filtrierte er vom ausgeschiedenen Ammonsulfat ab, und beim Erkalten des Alkohols schossen Kristalle von sulfanilsaurem Ammon NH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> an.

LAUBENHEIMER<sup>3</sup> fand, daß Dinitrochlorbenzol bei mehrtägigem Kochen mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem schwefligsauren Natrium am Rückflusskühler das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure nebst Natriumnitrit lieferte.



Die Einwirkung schwefligsaurer Alkalien auf Diazokörper hat zuerst SCHMITT und GLUTZ<sup>4</sup> zu Sulfosäuren

<sup>1</sup> Ann. 78. 31. — <sup>2</sup> B. 8. 1443. — <sup>3</sup> B. 15. 597.

<sup>4</sup> B. 2. 51.

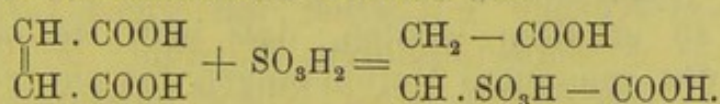


geführt. STRECKER<sup>1</sup> hat dann salpetersaures Diazobenzol in einer Lösung von Kaliumbisulfit gelöst und beim Eindampfen der Lösung ein Salz von der Formel  $C_6H_7N_2SO_3K$  erhalten, welches, wie die Arbeiten von FISCHER<sup>2</sup> erwiesen haben, das Kaliumsalz der Hydrazinbenzolsulfosäure  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} SO_3H \\ N_2H_3 \end{smallmatrix}$  ist.

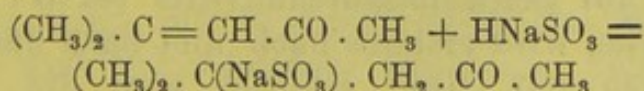
Trägt man dagegen Diazobenzolnitrat in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfid ein, so erstarrt die gelbrot gefärbte Flüssigkeit für sich oder auf Zusatz konzentrierter Kalilauge zu Kristallen von Diazobenzolsulfosaurem Kalium  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ .

Das Interesse an der ersten Reaktion beruht darauf, daß das hydrazinbenzolsulfonsaure Kalium, wie FISCHER erkannt hat, zu einer Körperklasse gehört, welche den Übergang von Diazokörpern zu solchen der Phenylhydrazinreihe ermöglicht.

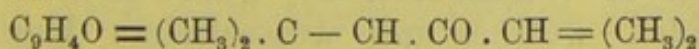
Ungesättigte Verbindungen vermögen direkt Kaliumsulfid zu addieren und so in gesättigte Sulfosäuren überzugehen. Als MESSEL<sup>3</sup> 23 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Lösung von neutralem schwefligsauren Kalium (aus 100 g  $K_2CO_3$  und 400 ccm Wasser durch Einleiten von  $SO_2$  bereitet) mehrere Stunden lang in einer Retorte am Rückflußkühler kochte, schieden sich beim Erkalten Kristalle von sulfobernsteinsaurem Kalium aus



Nach PINNER<sup>4</sup> löst sich Mesityloxyd bei längerem Stehen mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit auf, und geht in das Salz einer Isopropylacetonsulfosäure über



und Phoron



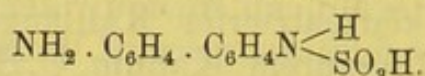
<sup>1</sup> B. 4. 784. — <sup>2</sup> Ann. 190. 73. — <sup>3</sup> Ann. 157. 15.

<sup>4</sup> B. 16. 1727.



löst seine beiden doppelten Bindungen und geht in  $C_9H_{16}O(NaHSO_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  über.

Nach SPIEGEL zeigen<sup>1</sup> viele Azofarbstoffe die Eigenschaft, sich mit Bisulfiten zu Sulfosäuren zu vereinigen. Azobenzol selbst wurde von ihm mit einem beträchtlichen Überschufs von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs geht alles in Lösung, schliesslich erstarrt aber das ganze durch abgeschiedene Kristalle, die sich als das Ammonsalz einer Monosulfosäure des Benzdins erweisen



Die Reduktion bleibt also in diesem Falle nicht bei der Addition stehen, sondern bewirkt auch noch eine Umlagerung analog derjenigen, welche das Azobenzol resp. Hydrazobenzol an sich zeigen.

LUDWIG<sup>2</sup> erhielt durch Sättigen einer Lösung von 1 Teil Methyläthylacrolein in 3 Teilen Wasser mit  $SO_2$ , welche Lösung er im Einschlussrohr auf  $80^\circ$  erhitzte, eine Sulfosäure von der Formel  $C_6H_{12}O(SO_3H_2)$ . Nach ihm vereinigen sich ungesättigte Aldehyde überhaupt sehr leicht mit Natriumbisulfit zu Sulfosäuren.

Für Sulfurierungszwecke sind auch das **Äthionsäureanhydrit** und das Äthionsäurechlorhydrin empfohlen worden.<sup>3</sup> Insbesondere sollen Sulfosäuren der Rosanilinfarbstoffe so erhalten werden, dass man sie mit 3 bis 4 Teilen der genannten Verbindungen bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit einige Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt. Man erhält Äthionsäureanhydrit durch Vereinigen von Schwefelsäureanhydrit mit Äthylen  $C_2H_4(SO_3)_2$ .

Äthionsäurechlorhydrin erhält man nach PURGOLD,<sup>4</sup> wenn man auf Schwefelsäureanhydrit bei  $0^\circ$  Chloräthyl leitet. Hierbei wird ersteres nach und nach flüssig. Nach dem Erhitzen auf  $100^\circ$  schüttet man die Flüssigkeit tropfenweise in Wasser von  $0^\circ$ , wobei sich ein schweres Öl abscheidet, welches mit wasserfreiem Kupfervitriol<sup>5</sup>

<sup>1</sup> B. 18. 1481. — <sup>2</sup> M. Ch. 9. 661. — <sup>3</sup> D. R. P. 19847.

<sup>4</sup> Z. Ch. 1868. 669. — <sup>5</sup> B. 6. 502.



getrocknet wird. Ausbeute 600 g aus 2000 g  $\text{SO}_3$ . Dies Öl wird im Vakuum rektifiziert, und erhält man so das im luftverdünnten Raume bei 80 bis 82° siedende

$\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$  in reinem Zustande.

Man kann auch zu Sulfosäuren mancher Basen kommen, wenn man ihre **sauren Sulfate** für sich erhitzt. So ist die beste Darstellung der Benzidinmonosulfosäure nach GRIESS und DUISBERG<sup>1</sup> folgende. Man rührt 1 Teil Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und setzt dann eine 1½ Molekülen äquivalente Menge monohydratischer Schwefelsäure(?), mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durcheinander und dampft zur Trockene. Darauf pulverisiert man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin und erhitzt es im Luftbade 24 Stunden auf ca. 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird zerrieben, mit Alkali extrahiert und aus der Lösung durch Essigsäure die Benzidinmonosulfosäure gefällt.

Auch die sauren schwefelsauren Salze des Rosanilins<sup>2</sup> gehen ziemlich glatt in ihre Sulfosäuren über, wenn man z. B. 30 Teile Rosanilin mit 20 Teilen Schwefelsäure (spec. Gew. 1,714) und 100 bis 200 Teilen Wasser anrührt und nach Zusatz von 400 Teilen reinem Sand zur Trockene eindampft, auf 130 bis 140° erhitzt und pulvert. Die Umwandlung des Sulfats in die Sulfosäure wird durch 5 bis 6ständiges Erhitzen auf 180 bis 200° im Kohlensäurestrom bewirkt, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht wird. Es bilden sich Mono- und Disulfosäuren.

Zu den Sulfosäuren von Amiden kann man auch so kommen, daß man ihre **ätherschwefelsauren Salze** auf ca. 200° erhitzt. Man neutralisiert etwa eine heiß bereitete und dann mit Wasser verdünnte Mischung von Weingeist und Schwefelsäure mit Kalk, konzentriert das Filtrat und giebt eine Lösung des oxalsauren Salzes der Basis zu. Nach nochmaliger Filtration dampft man zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Kölbchen auf

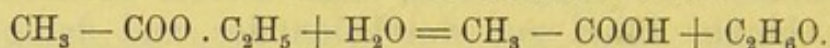
<sup>1</sup> B. 22. 2458. — <sup>2</sup> D. R. P. 19715.



die angegebene Temperatur. Anfangs entwickelt sich unter Schäumen Alkohol. Nach dem Erkalten löst man in heißem Wasser, entfärbt mit Tierkohle und dampft die Sulfosäure zur Kristallisation ein.

## Verseifen.

Unter Verseifen versteht man die Zerlegung eines Esters in seine Komponenten, die Säure und den Alkohol, welche durch Wasseraufnahme bewirkt wird.



Die Wasseraufnahme kann unter bestimmten Verhältnissen direkt statthaben, wie es die Verseifung der Fette im großen nach WILSON und GWYNNE beweist, wo dieselben auf etwa 300° erhitzt werden, und ein alsdann in sie geleiteter Strom von auf 315° erhitztem Wasserdampf sie in Fettsäuren und Glycerin zerlegt.

Im Laboratorium werden aber alle Verseifungen unter Zuhilfenahme von Alkalien oder Säuren ausgeführt, wodurch die Operation oft schon bei Zimmertemperatur ermöglicht werden kann.

Man kocht längere Zeit mit Barytwasser am Rückflußkühler und erhitzt, wenn die Temperatur nicht genügt, im Einschlussrohr. Die nach der Verseifung an Baryt gebundene Säure scheidet man durch eine stärkere Säure ab und schüttelt sie, wenn sie nicht ausfällt, mit Äther aus. Will man das Bariumsalz gewinnen, so entfernt man durch Kohlensäure den Überschuss des Baryts und dampft zur Kristallisation. Sollte man den Alkohol gewinnen wollen, was aber nur selten der Fall, so treibt man ihn durch Destillation, eventuell im Wasserdampfstrom, über und scheidet ihn aus dem Destillat durch reichlich zugegebene Pottasche ab oder schüttelt einen sich dazu eignenden Alkohol mit Äther aus.

BAEYER<sup>1</sup> verseifte den Äthylindoxylsäureäther durch

<sup>1</sup> B. 14. 1743.



Kochen mit alkoholischem Baryt und erhielt die freie Athylindoxylsäure durch darauffolgendes Ansäuern in weissen Flocken.

Kalkwasser verhält sich wie Barytwasser. Die Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxyds läßt aber die Anwendung des Barytwassers viel bequemer erscheinen.

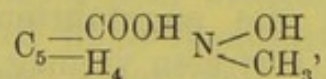
Sehr häufig werden Kali- und Natronlauge zum Verseifen benutzt, oft in sehr konzentrierter Form. Das dabei während des Erhitzens stattfindende Stossen kann sehr lästig werden, und hat man nur kleine Mengen mit sehr konzentrierter Lauge, z. B. aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Kalihydrat, zu verseifen, so führt man das lieber im Einschlufsrohr etwa bei 100° aus.

Verseift man mit alkoholischer Lauge, was häufig der Fall sein wird, so kann man den Überschufs des Alkalis grösstenteils durch eingeleitete Kohlensäure als Karbonat abscheiden.

Als Beispiel für eine Verseifung in der Kälte sei angeführt, daß KNORR 4 Teile Diacetbernsteinsäureester mit 5 Teilen Natronlauge von 25% Gehalt an NaOH durch 8 tägiges Stehen in der Kälte in Säure und Alkohol zerlegte.

Dagegen verseift man nach BAEYER<sup>1</sup> den Indoxylsäureester am zweckmässigsten so, daß man ihn in geschmolzenes Ätznatron von ca. 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen gelben Salz die Indoxylsäure als einen fast weissen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag aus.

HANZTSCH<sup>2</sup> erhielt, als er das salzsaure Salz des Ammoniumhydrats des Nikotinsäureäthers mit Silberoxyd behandelte, sogleich die freie Säure



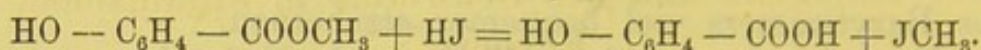
wonach Silberoxyd verseifend zu wirken vermag.

So wie durch Alkalien vermag man Ester auch durch Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure zu spalten, was sehr auffällig erscheint, da es ja eine Gewinnungsmethode von Estern ist, Säure und Alkohol bei Gegenwart einer

<sup>1</sup> B. 14. 1743. — <sup>2</sup> B. 19. 32.



anorganischen Säure aufeinander wirken zu lassen. Die erste derartige Beobachtung hat LAUTEMANN<sup>1</sup> gemacht. Als er Jodwasserstoffsäure in Gaultheriaöl (Salicylsäuremethylester) leitete, schied sich Salicylsäure aus und bildete sich anderseits Jodmethyl

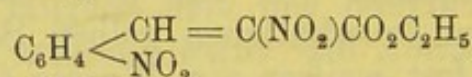


GAL<sup>2</sup> theilte dann mit, daß Ester, wenn sie mit Bromwasserstoffsäure behandelt werden, ganz allgemein in Säure und Bromalkyl zerfallen. Ameisensäuremethylester hierbei also Ameisensäure und Brommethyl liefert.

SAPPER<sup>3</sup> hat dann gefunden, daß die Chlorwasserstoffsäure die für diesen Zweck am wenigsten geeignete von den dreien ist, was sehr wohl damit in Einklang steht, daß sie die für Gewinnung von Estern von ihnen am brauchbarsten ist. (Fluorwasserstoff wirkt allerdings noch weniger.)

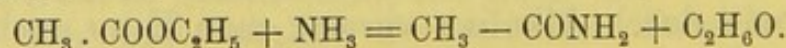
Die geeignetste Form der Verseifung mit diesen Säuren ist wohl die, daß man Eisessig bei 0° mit Bromwasserstoff sättigt und den Ester damit einige Zeit stehen läßt.

Es kommen auch Ester vor, die sich überhaupt nicht verseifen lassen. So fanden FRIEDLÄNDER und MÄHLY,<sup>4</sup> daß eine Verseifung des Dinitrozimmtsäureäthers



durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren nicht gelingt; erstere zersetzen ihn unter Braunfärbung, letztere spalten ihn glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Daß Ammoniak die angeführten Alkalien bei der Verseifung nicht zu vertreten vermag, hat LIEBIG<sup>5</sup> zuerst festgestellt. Es bilden sich dabei Amide, z. B.



<sup>1</sup> Ann. 125. 13. — <sup>2</sup> Cr. 59. 1049. — <sup>3</sup> Ann. 211. 179.

<sup>4</sup> B. 16. 850. — <sup>5</sup> Ann. 9. 130.



## Einiges über Elementaranalyse, sowie Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in organischen Körpern.

Das allgemeine Verfahren bei der Elementaranalyse soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist im Bajonnetrohr oder im offenen Glasrohr zu verbrennen, Sauerstoffgas von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten, sind immer noch offene Fragen. Sicher ist, daß man mit beiden, schneller wohl mit dem Zweiten, zum selben Ziele gelangt, und daß die Vorteile der einen Methode so wenig im ganzen die der andern überwiegen, daß die eine Aussicht hätte, die andre völlig zu verdrängen.

Auch Kupferoxyd für metalloïdfreie Substanzen und Bleichromat für Verbindungen mit Gehalt an diesen sind bisher nicht durch Platin,<sup>1</sup> Manganoxyd<sup>2</sup> u. s. w. so wenig wie das Glasrohr durch die Platinröhre zu verdrängen gewesen. Dabei sind die hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ziemlich bedeutend, daß man gut thut, es womöglich warm in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Bleioxyd, dessen wasseranziehende Kraft außerdem nicht geringer<sup>3</sup> ist, hält nach RITTHAUSEN<sup>4</sup> beim Ausglühen an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom verbrannt werden kann. Es ist übrigens eine bekannte Erfahrung, daß die Elementaranalyse sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff zu hohe Resultate<sup>5</sup> zu geben pflegt.

Das Trocknen der Substanzen für die Elementaranalyse nimmt man noch immer am besten in der LIEBIG'schen Trockenröhre nach ANSCHÜTZ und KÉKULÉ so vor,<sup>6</sup> daß man diese in einem Luftbade bei geeigneter Tem-

<sup>1</sup> B. 9. 1377. — <sup>2</sup> B. 21. 3173. — <sup>3</sup> J. pr. Ch. 81. 184.

<sup>4</sup> J. pr. Ch. 133. 141. — <sup>5</sup> M. Ch. 1881. 111.

<sup>6</sup> Ann. 228. 303.



peratur unter Überleiten eines Luft- oder indifferenten Gasstromes trocknet.

Sollte ein Körper hierbei Salzsäure oder Ammoniak verlieren, so fängt man diese in titrierten Lösungen auf oder bestimmt sie gewichtsanalytisch.

Bei den Verbrennungen organischer Körper erhält man, wie LIEBIG<sup>1</sup> sich ausspricht, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz außerordentlich schwierig und noch keinem gelungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschließen.

LIEBEN<sup>2</sup> weist darauf hin, daß, wenn man zur Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange Kautschukröhren anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe ist, wie wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde. Er benutzt deshalb entweder Glas, oder dünne Bleiröhren. Man sehe auch wegen des Gegenstandes die neueren Arbeiten von BERTHELOT<sup>3</sup> über Spuren von Feuchtigkeit in Gasen ein.

Hat man gepulverte Verbindungen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für die Analyse zu mischen, so nimmt man das Schütteln nach THÖRNER in einem besonderen Rohr vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm weit, unten rund zugeschmolzen und oben stark verengt, daß es bequem in eine Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Die feingepulverte Substanz wird in einem Glasrohr abgewogen, welches sich leicht in das Mischrohr einschieben läßt. In letzteres wird zunächst eine einige Centimeter hohe Schicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, das Rohr mit einem glatten Kork verschlossen und nun kräftig geschüttelt. Der Inhalt des Rohres wird hierauf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd oder Bleichromat enthält, ausgeleert und dasselbe noch einigemal unter Schütteln ausgespült.

<sup>1</sup> Ann. 95. 259. — <sup>2</sup> Ann. 187. 143. — <sup>3</sup> Cr. 110. 684.



Nach SCHWARZ<sup>1</sup> ist es zweckmässig, mit Wasserstoff reduzierte Kupferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas anlaufen, wodurch sie den adhärierenden Wasserstoff verlieren. Noch besser ist es aber jedenfalls, die Spiralen im Kohlenoxydgasstrom zu reduzieren. Diesen stellt man für den Zweck gemischt mit der nicht hinderlichen Kohlensäure durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Oxalsäure dar.

Die Notwendigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen Stickoxyds ist neuerdings von KLINGEMANN<sup>2</sup> wieder ausführlich dargelegt worden, der direkt die Menge des gebildeten Stickoxyds bestimmt und bei dem Azin  $C_{28}H_{16}N_2$  bis zu 8,40 % der angewandten Substanzmenge gefunden hat.

Hat man Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese Kohlenstoff und Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung dieses Übelstandes giebt man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumbichromat, welches beim schließlichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und die Kohlensäure aus den Alkalien austreibt.

Nach SCHWARZ und PASTROVICH<sup>3</sup> stellt man durch Fällen von reinem neutralen Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach dem nötigen Auswaschen und schließlichem Glühen im Porzellantiegel sehr fein verteiltes reines Chromoxyd zurückläßt, und mit einem Überschufs von diesem wird die organische Substanz vermischt.

Sollten Körper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, daß deren Verbrennung selbst im Sauerstoffstrom nicht vollständig gelingt, so gelangt man nach DEMEL<sup>4</sup> zum Ziele, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der 3- bis 4fachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder Platinmohr überdeckt hatte.

Hat man explosive Körper zu verbrennen, so muß man sie mit so viel Kupferoxyd etc. zu mischen suchen,

<sup>1</sup> B. 13. 559. — <sup>2</sup> B. 22. 3064. — <sup>3</sup> B. 13. 1641.

<sup>4</sup> B. 15. 605.



dafs die explosive Kraft dadurch bis zur Unschädlichkeit herabgedrückt wird.

Wenn auch die Resultate der Elementaranalyse heutzutage vollkommen sichere geworden sind, so geht doch selbst bei ihrer Durchführung durch den Geübten so viel Zeit in Ausübung einer schliesslich für ihn rein banaischen Thätigkeit verloren, dafs es sehr wünschenswert erscheint, wenn eine sichere, allgemein verwendbare Methode, welche nach Art der KJELDAHLSchen Stickstoffbestimmung die analytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf nassem Wege in einem nicht eine ununterbrochene Aufmerksamkeit erfordernden Apparate ermöglichte, gefunden würde.

In MESSINGERS Verfahren<sup>1</sup> besitzen wir jedenfalls eine Methode, deren weitere Ausbildung Kohlenstoffbestimmungen aller Art auf diesem Wege ermöglichen wird, während es für den Wasserstoff noch gänzlich daran fehlt.

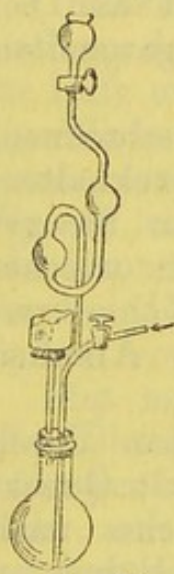


Fig. 29.

Im beifolgenden, von CLASSEN<sup>2</sup> herrührenden Apparate wird die organische Substanz mit Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und die gebildete Kohlensäure mit Hilfe eines langsamen Luftstromes in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Um die Zersetzung in einem möglichst kleinen Kölb-

chen bewirken zu können, ist das Rohr, durch welches man Luft einführt, an die Trichterröhre angeschmolzen.

Da die Kohlensäureentwicklung manchmal rasch vor sich geht, ist es nötig den Kaliapparat mit einer gewogenen Natronkalkröhre zu verbinden.

Zur Aufnahme und Analyse von Flüssigkeiten dienen kleine Glaskugeln, wie solche zur Elementaranalyse Anwendung finden.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in den Kolben 5 bis 6 g Chromsäure (gepulvertes saures chromsaures Kalium leistet dieselben Dienste) und hierauf das

<sup>1</sup> B. 21. 2910. — <sup>2</sup> *Quantit. Analyse*, III. Auflage, 239.



Röhrchen mit der abgewogenen Substanz (0,15—0,35 g). Bei der Befestigung des Kolbens an den Kühler muß man mit Vorsicht zu Werke gehen, damit die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Bei Anwendung von saurem Kaliumchromat ist diese Vorsicht überflüssig. Zur Entfernung der im Apparat vorhandenen Kohlensäure leitet man nun Luft, die vorher durch Natronlauge und eine Natronkalkröhre gegangen, im langsamen Strome ein; während dieser Zeit kann die Wägung des Kaliapparates und der Natronkalkröhre vorgenommen werden. Die gewogenen Apparate werden mit der mit Glasperlen gefüllten Trockenröhre verbunden. An die Natronkalkröhre bringt man noch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre an, die das Zurücksteigen von feuchter Luft verhindert. Ist in dieser Weise alles zur Verbrennung vorbereitet, so läßt man durch die Trichterröhre 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure einfließen; während dieser Zeit unterbricht man den Luftstrom. Von jetzt ab muß für Kühlung gesorgt werden.

Zur Analyse flüssiger Verbindungen muß das Kügelchen mit Hilfe des Trichterrohrs zersprengt werden.

Das Kölbchen wird mit einer ganz kleinen Flamme, die das untergelegte Asbestpapier kaum berührt, erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine langsame Kohlensäureentwicklung ein, die an der Oberfläche des Oxydationsgemisches wahrnehmbar ist. In diesem Augenblick muß die Flamme ganz entfernt werden, und erst dann, wenn die Kohlensäureentwicklung beinahe zu Ende ist, wird bis zum Schlusse der Operation eine weitere Erwärmung vorgenommen. Die Verbrennung bedarf somit fast keiner Aufsicht. Nach 2 Stunden ist die Substanz vollkommen zersetzt. Zur Entfernung des Sauerstoffs aus dem Apparate wird noch eine halbe Stunde Luft durchgeleitet.

Die Methode führt in fast allen Fällen, ausgeschlossen sind leicht sublimierbare Substanzen, zu guten Resultaten, nur darf keine Überhitzung stattfinden, sonst tritt eine stürmische Reaktion ein, nebelförmige Dämpfe streichen durch den Apparat und geben ein Plus im Kaliapparat.



Enthält die Substanz Halogene, so muß nach dem Kühlapparat eine kleine DRECHSELSche Waschflasche von etwa 100 ccm Inhalt mit 40 ccm konzentrierter Jodkaliumlösung und eine kleine mit Glaswolle gefüllte U-Röhre eingeschaltet werden. Die eine Hälfte der Glaswolle wird mit Silbernitratlösung, die andere, der Trockentröhre zugewandte Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure verwandelt. Die Halogene entweichen als solche.

Nach CROSS und BEVAN<sup>1</sup> soll man nicht die bei der Zersetzung der organischen Substanz unter der Einwirkung der Chromsäure und Schwefelsäure auftretende Kohlensäure wägen, sondern über Quecksilber auffangen und messen. Nach ihren Erfahrungen tritt nämlich neben Kohlensäure stets Kohlenoxyd und zwar im Beginn der Reaktion mehr als gegen Ende auf. Sauerstoff wird bei der Zersetzung nicht frei, wenn das Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure nicht über 100° erhitzt wird. Wie die mitgeteilten Beleganalysen zeigen, sind die Resultate gut, wenn man als Korrektur für die von der Schwefelsäure absorbierte Kohlensäure zu dem direkt berechneten Prozentwert Kohlenstoff das Produkt aus diesem Wert und der Konstanten 0,016 addiert, also z. B.  $C = 43,55 + 43,55 \times 0,016 = 44,25\%$ .

### Stickstoff.

Den Stickstoff weist man qualitativ so nach, daß man die zu untersuchende Substanz mit Natronkalk im Röhrchen erhitzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet.

Viel empfindlicher ist die von LASSAIGNE<sup>2</sup> herrührende Methode. Man erhitzt nach ihm die fragliche Verbindung mit Kalium (an dessen Stelle jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasröhrchen zum Glühen, übergießt den Rückstand mit Wasser und versetzt das Filtrat

<sup>1</sup> Chem. Soc. 1. 889. B. 22. R. 135. — <sup>2</sup> Ann. 48. 367.



mit einer Lösung von Eisenvitriol in Eisenchlorid und freier Salzsäure. Zeigt sich ein blauer Niederschlag, so war Stickstoff vorhanden. Abwesenheit von Ammoniak und salpetersauren Salzen ist natürlich Bedingung.

JACOBSEN<sup>1</sup> hat dann zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß diese altbewährte Methode manchesmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten. Anstatt der Cyanverbindung entsteht in dem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles, z. B. bei den Amiden der Sulfonsäuren, Sulfoharnstoff u. s. w. In einzelnen Fällen liefern solche Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, daß mit dieser der Nachweis gelingt, aber sicher zum Ziel führt folgende von ihm angegebene Abänderung, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht.

Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4- bis 5fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach LASSAIGNE mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich darf ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder Grünfärbung erkennen lassen.

Nach GRÄBE<sup>2</sup> gelingt der Stickstoffnachweis neben dem Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem sonstigen Gebrauch, sehr viel Kalium anwendet; dessen Überschufs vertritt dann wohl die Rolle des Eisens in der JACOBSENSchen Modifikation der Methode. Dagegen kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff so überhaupt fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet.

Quantitativ bestimmt man jetzt den Stickstoff entweder nach DUMAS oder nach KJELDAHL.

<sup>1</sup> B. 12. 2317. — <sup>2</sup> B. 17. 1178.



Die Ausführung der DUMASSchen Methode im allgemeinen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Die zum Auffangen des Stickstoffs vorgeschlagenen Apparate hat ILINSKI<sup>1</sup> zusammengestellt. Am einfachsten ist es wohl sich eines graduierten Rohres, das einen gut schließenden Hahn trägt, zu bedienen und die Kalilauge durch Ansaugen bis an diesen Hahn in die Höhe zu bringen. Nachdem man sich überzeugt, daß alle Luft ausgetrieben, saugt man nochmals und beginnt mit dem Verbrennen der Substanz.

Um nicht etwa Kalilauge (Natronlauge ist unbrauchbar), die man durch Auflösen von 1 Teil Ätzkali in 2 Teilen Wasser dargestellt hat, in den Mund zu bekommen ist jenseits des Hahnes eine kugelförmige Erweiterung an das Rohr angeblasen.

Zur Entwicklung der Kohlensäure im Rohr dient entweder feingestossener Magnesit oder nach ILINSKI Mangancarbonat, welches sehr wenig hygroskopisch ist, einen sehr regelmäßigen Kohlensäurestrom giebt und das Fortschreiten der Zersetzung durch Braunfärbung erkennen läßt.

Schwerverbrennlichen Substanzen mischt man außer Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich nicht mehr, als daß man sicher sein kann, daß der freiwerdende Sauerstoff auch vollständig von der Kupferspirale absorbiert wird.

Wenn stickstoffhaltige Körper durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit etc. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparat und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre.

FISCHER<sup>2</sup> mischte z. B. Phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzteres mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Verbrennungsröhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft

---

<sup>1</sup> B. 17. 1347. — <sup>2</sup> Ann. 190. 124.



durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

GEHRENBECK<sup>1</sup> hat neuerdings eine Methode vorgeschlagen, Wasserstoff und Stickstoff zu gleicher Zeit zu bestimmen, indem die DUMASSEsche Methode zu dem Zwecke von ihm modifiziert wird.

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir KJELDAHL.<sup>2</sup> Das Prinzip der Methode ist, die betreffende Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure, welche stickstofffrei sein soll, bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur zu erhitzen und zwar unter Zugabe die Oxydation beschleunigender Mittel, das nunmehr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen.

Über die zuzusetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Übereinstimmung, das ursprünglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfersulfat und Quecksilber abgelöst worden u. s. w. Neuerdings schlägt GUNNING<sup>3</sup> das Kaliumsulfat vor, dessen Verwendung eine sehr bequeme und wirksame ist, und welche hier deswegen speciell wiedergegeben werden soll. Er verwendet ein Gemenge, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil  $K_2SO_4$  mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure erhält. Die Masse ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht und kann aus erwärmten Gefäßen bequem ausgegossen werden. 500 bis 1000 mg des zu untersuchenden Stoffes werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt — in größeren Kolben kann man aber leicht viel größere Mengen organischer Stoffe, z. B. 100 g Fleisch u. s. w. zersetzen — mit rundem

<sup>1</sup> B. 22. 1694. — <sup>2</sup> FRESENIUS, Z. A. 1883. 366.

<sup>3</sup> FRESENIUS, Z. A. 1889. 189.



Boden, kurzem Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20 bis 30 ccm des Gemenges auf einem BUNSENSchen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten werden vorher, nötigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur beginnenden Trocknis gebracht.

Natürlich entsteht zuerst ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser, später stärkere Säure entweicht. Dieser Verlust an Säure und die damit verbundene Konzentrierung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit gehen. Man hat aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn wenn dem Kolben ein genau anschließender Trichter aufgesetzt und dessen Mündung mit einem Uhrglase verschlossen wird, so werden die Säuredämpfe beinahe vollkommen kondensiert und fließen zurück.

Sobald der Schaum anfängt sich zu legen, kann der Apparat sich selbst überlassen werden, und wenn man die Flamme so reguliert, daß die verdampfende Säure regelmäfsig an den Wänden zurückfließt und die daran haftenden kohligen Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in möglichst kurzer Frist erreicht. Man erhält, wofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein weisses Produkt, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird.

Die für die Zersetzung erforderliche Zeit ist nicht immer dieselbe. Oft genügt eine halbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden nimmt die Zersetzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch.

Die Beleganalysen weisen vorzüglich stimmende Zahlen auf.

DAFERT,<sup>1</sup> der sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der KJELDAHLSchen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, daß sich die stickstoffhaltigen Körper in 2 Klassen teilen lassen, nämlich:

1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen.

<sup>1</sup> Nach FRESSENIUS, Z. A. 1888. 224.



Zu den direkt dem KJELDAHLschen Prozeß zugänglichen Körpern gehören: alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper, die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweißkörper und verwandte Substanzen. Höchst wahrscheinlich gehören auch hierher die Indolabkömmlinge u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen.

Für Nitrokörper empfiehlt er folgende von ihm als die rationellste ermittelte Behandlung.

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm englischer Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung des Alkohols. Ist dieselbe erfolgt, so fügt man 10 ccm des von KREUSLER empfohlenen Säuregemisches aus 1 l rektifizierter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrit und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von DAFERT untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Die Methoden zur Salpetersäurebestimmung<sup>1</sup> nach KJELDAHL fallen nicht in den Rahmen dieses Buchs.

Die nach einem der vorgehenden Verfahren erhaltene stark saure Lösung wird in einen ca. 750 ccm fassenden Kolben gegossen, in dem sich etwa 200 ccm Wasser befinden, worauf der Rest der schwefelsauren Lösung mit Wasser vollends übergespült wird. In die Flüssigkeit giebt man zur Vermeidung des Stossens beim Kochen einige Zinkstückchen und darauf 40 ccm Kalilauge von ca. 40 % KOH Gehalt. Zum Übertreiben des Ammoniaks wird nunmehr erhitzt, und pflegt es vollständig

<sup>1</sup> FRESENIUS, Z. A. 26. 92.



übergegangen zu sein, wenn die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert ist.

Um zu vermeiden, daß etwas von der alkalischen Flüssigkeit überspritze, setzt man auf den Destillierkolben einen Apparat von der nebenstehenden Form. *A* geht durch den Stopfen des Destillationskolbens, während *B* zum Kühler führt, wodurch dies Vorkommnis unmöglich gemacht wird.

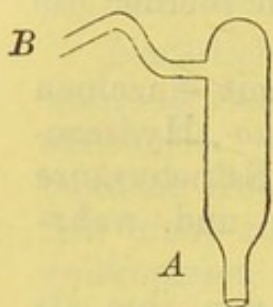


Fig. 30.

Hat man viele Stickstoffbestimmungen auszuführen, so benutzt man einen flachen blechernen Kühler, durch welchen etwa 6 Kühlröhren gleichzeitig durchgeführt sind.

Das Ammoniak wird in einer Flasche aufgefangen, in der sich gleichzeitig etwa 30 ccm  $\frac{1}{20}$  Normalschwefelsäure befinden, wobei das Ende des Kühlers nicht in die Flüssigkeit zu tauchen braucht.

Die Rücktitration erfolgt auch nach GUNNING am besten nach der von KJELDAHL empfohlenen Methode mit jodsaurem Kalium und Jodkalium.

Sie beruht darauf daß<sup>1</sup> ein Gemisch von jodsaurem Kalium und Jodkalium bei Zusatz einer Säure eine der Säuremenge äquivalente Jodmenge ausscheidet.  $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 = 6\text{J} + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , welche dann mittels unterschwefligsauren Natriums bestimmt wird. Man löst zur Ausführung der Methode einige Jodkaliumkristalle in der in dem Absorptionsgefäß enthaltenen noch sauren Flüssigkeit, fügt gut bereiteten dünnen Stärkekleister in nicht zu geringer Menge, dann einige Tropfen einer 4 %igen jodsaures Kalium enthaltenden Lösung hinzu und endlich (besser nach 1 bis 2 Stunden<sup>2</sup>) titrierte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welche einer  $\frac{1}{20}$  Normallösung etwa gleichwertig ist, bis zur Entfärbung.

Bei der ammoniakhaltigen Säure ist nach GUNNING dieses Verfahren unbedingt dem Gebrauche des Lackmus

<sup>1</sup> FRETENIUS, *Quantit. Anal.* 6. Aufl. 730.

<sup>2</sup> PFLÜGERS *Archiv f. Physiologie* 36. 104.



vorzuziehen. Selbst das Verschwinden der gelben Jodfarbe ist, wenn man ohne Stärkezusatz arbeitet, ungleich schärfer zu erkennen, als der Farbenwechsel durch das freiwerdende Ammoniak.

Hat man nach DAFERT bezw. WILFARTH<sup>1</sup> Quecksilber verwendet, so muß man zur Ausfällung dieses der alkalischen Flüssigkeit eine Lösung von Schwefelkalium zufügen. Der Niederschlag kann in der Flüssigkeit verbleiben. Es ist zweckmäßig, etwa das doppelte bis dreifache der theoretischen Menge von Schwefelkalium, von dem man etwa 40 g im Liter löst, zu verwenden. Es tritt wohl Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, die Resultate werden aber dadurch nicht geändert.

Nach L. L'HÔTES<sup>2</sup> vergleichenden Versuchen zwischen der WILL-VARRENTRAPPSchen, DUMASSchen und KJELDAHLschen Methode traten Differenzen zwischen den Resultaten nur auf, wenn bei der letzteren die Schwefelsäure selbst nach 1½ tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien. Die Differenz soll von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat während der langen Dauer der Operation herrühren.

**Chlor, Brom und Jod** weist man qualitativ so nach, daß man die betreffenden Substanzen mit Kalk glüht, wodurch das Halogen sich mit diesem verbindet und nunmehr in gewöhnlicher Art erkannt werden kann. Körper aber wie Monochlorbenzol, Monochlortoluol lassen sich nicht leicht durch Kalk zersetzen.

Viel empfindlicher und mit viel weniger Substanz ist das von BEILSTEIN<sup>3</sup> angegebene Verfahren ausführbar.

Zum Nachweis der Halogene erhitzt man nach ihm die Verbindung mit reinem Kupferoxyd, das sich im Ohr eines Platindrahts befindet, zuerst in der inneren, dann in der äußeren Flamme des BUNSENBrenners. Grünfärbung zeigt die Anwesenheit von Halogenen an, und deren Dauer gestattet einen Schluß auf ihre ungefähre Menge.

<sup>1</sup> C. C. 1885. 113. — <sup>2</sup> Cr. 1889. 817.

<sup>3</sup> B. 5. 620.



Die Reaktion gelingt auch mit so leichtflüchtigen Körpern wie Jodmethyl und Chloroform.

Quantitativ bestimmt man die Halogene entweder durch Glühen mit Kalk im offenen Rohr oder durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlussrohr, seltener nach einer andern von den vielen vorgeschlagenen Methoden.

Für ersteres Verfahren bringt man in ein ziemlich enges Rohr aus schwerschmelzbarem Glase etwas Ätzkalk, der chlorfrei sein muß, darauf die mit Kalk gemischte Substanz und nun wieder Ätzkalk. Die Länge des einseitig zugeschmolzenen Rohres betrage etwa 40 cm. Nach dem Glühen, mit dem man vom offenen Ende aus beginnt, und Erkalten löst man den Inhalt in verdünnter Salpetersäure und bestimmt die Halogene wie üblich.

Da jodhaltige Körper zur Entstehung von Jodsäure oder freiem Jod Veranlassung geben, giebt man, wenn es sich um solche handelt, vor dem Silbernitratzusatz etwa schweflige Säure zu.

Die Verwendung der Salpetersäure im Einschlussrohr rührt von CARIUS<sup>1</sup> her.

Flüssigkeiten und alle Körper, auf die Salpetersäure, die womöglich das spec. Gew. 1,5 — entsprechend etwa 85 %  $\text{HNO}_3$  — habe, heftig einwirkt, wägt man in Röhrchen von etwa 10 cm Länge ab und giebt diese als solche in das Einschmelzrohr. Dieses besteht aus Kaliglas, sei 0,45 bis 0,5 m lang (es kann dann zu 4 bis 6 Analysen dienen), habe eine innere Weite von 13 mm und eine Wandstärke von 1,5 bis 2 mm. Man verwendet 0,2 bis 0,3 g Substanz, für welche 3 bis 4 g Säure genügen. Für Körper der aliphatischen Reihe genügt eine Temperatur von 150 bis 200°, für solche der aromatischen Reihe geht man bis 250—260° während 1½ Stunden. Um das vorhandene Halogen sofort zu binden, giebt man mit der Substanz zugleich etwas mehr festes Silbernitrat in die Röhre, als theoretisch dazu notwendig ist.

Hat man Flüssigkeiten aus irgend welcher Ursache in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schließlich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, aus

<sup>1</sup> Ann. 136. 129 und B. 3. 698.



schwer schmelzbarem Glase sein, da solche aus Natronglas nach TOLLENS<sup>1</sup> so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure abgeben, daß daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

Da Jodsilber Silbernitrat hartnäckig zurückhält, muß es, bevor es aufs Filter gebracht wird, erst einigemale mit Wasser ausgekocht werden.

Enthält eine organische Verbindung mehrere Halogene, so erfolgt deren Trennung und Bestimmung schliesslich ganz in der Art der anorganischen Analyse.

Neuerdings wird auch wieder häufiger die von SCHIFF<sup>2</sup> modifizierte PIRIASche Methode benutzt, bei der man im offenen Gefäß arbeitet.

Man wägt die Substanz, welche Chlor oder Brom enthalten darf und nicht zu flüchtig sein soll, in einem Platintiegel von etwa Fingerhutgröße ab, füllt den Tiegel mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumkarbonat und 4 bis 5 Teilen Kalk und stellt nun den kleinen Tiegel in einen größeren so mit der Öffnung nach unten, daß er auf den Boden des aufrecht stehenden größeren zu stehen kommt; der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden wird gleichfalls mit der Zersetzungsmasse ausgefüllt.

Erwärmt man hierauf mit einer Spitzflamme, so erreicht man es sicher, daß ein Teil der Masse bereits glüht, wenn die Substanz sich zu zersetzen anfängt. Eine Analyse erfordert etwa 14 g Zersetzungsmasse, welche sich schliesslich leicht vom größeren Tiegel ablöst.

Für jodhaltige Körper darf man nur Natriumkarbonat allein als Zersetzungsmasse verwenden, weil bei Gegenwart von Kalk das schwer weiter zu behandelnde Calciumjodat sich bildet.

### Schwefel.

Qualitativ weist man Schwefel wohl am besten nach VOHL<sup>1</sup> nach, indem man die zu untersuchende Verbindung

<sup>1</sup> Ann. 159. 95. — <sup>2</sup> Ann. 195. 293.

<sup>3</sup> FRESENIUS, Z. A. 1863. 442.



mit Natrium erhitzt, alsdann in Wasser löst, Nitroprussidnatriumlösung zufügt, worauf die blauviolette Färbung den Schwefel anzeigt.

Aus der Methode ist nicht zu ersehen, in welcher Form der Schwefel in der Verbindung enthalten war. Um das zu entscheiden, prüft man nach ihm mit folgender Lösung.<sup>1</sup>

Man vermischt 1 Volumen Wasser mit 2 Volumen reinem Glycerin in einer Kochflasche, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt ist. Alsdann giebt man frischbereitetes Bleioxydhydrat oder auch Bleiglätte im Überschufs zu und läßt einige Minuten schwach aufkochen. Die erkaltete Flüssigkeit gießt man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor Kohlensäure geschützt auf.

Wird mit dieser Flüssigkeit eine Substanz erhitzt, welche den Schwefel als solchen enthält, wie Haare, Taurin etc., so werden diese Verbindungen durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort schwarz, enthält aber der Körper den Schwefel in der Form von Sauerstoffverbindungen, so tritt keine Reaktion ein.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels wird meist nach CARIUS'<sup>2</sup> Salpetersäuremethode, ganz wie sie für die Halogene beschrieben wurde, ausgeführt. Nur wenn es sich um Sulfosäuren aromatischer Körper handelt, muß bis 300° erhitzt werden.

Um Springen der Röhren zu vermeiden, läßt man in solchen Fällen, nach dem Erhitzen auf 200°, erkalten, öffnet das Rohr, um die bereits gebildeten Gase heraus zu lassen, und beendet nach erneutem Zuschmelzen die Bestimmung nun erst bei der hohen Temperatur. Die schliesslich vorhandene Schwefelsäure wird als Bariumsulfat gewogen.

Nach MESSINGER<sup>3</sup> führt bei den meisten (aber nicht bei allen) weniger flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen auch folgendes Verfahren zum Ziel.

<sup>1</sup> B. 9. 876. — <sup>2</sup> Ann. 116. 1. — <sup>3</sup> B. 21. 2914.



Die abgewogene Verbindung wird mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 g Kaliumpermanganat und  $\frac{1}{2}$  g reinem Kaliumhydroxyd in einen Kolben von  $\frac{1}{2}$  l Inhalt gebracht, der einen Rückflußkühler trägt. Durch die obere Mündung dieses werden 25 bis 30 ccm Wasser in den Kolben gegossen, und hierauf wird 2 bis 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein soll, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man führt nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas über und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

---







## Sach-Register.

- Acetchloressigester 131.  
Aceton als Kristallisationsmitt. 41.  
Acetondicarbonsäure 194.  
Acetylieren 46.  
Äther, absoluter 87.  
— zum Ausschütteln 1.  
— als Kristallisationsmittel 41.  
Äthylcarbostyryl 174.  
Äthylenchlorobromid 96. 143.  
— hydrazinsulfosaures Kalium 305.  
Äthylidenbromid 105.  
— glycoldinaphtyläther 166.  
Äthylindoxylsäureester, Verseifung des 310.  
Äthylnitrolsäure, Reduktion der 289.  
— sulfosaures Barium 306.  
Ätzbaryt, Darstellung des 87.  
Alizarin, Darstellung des 203.  
Alkaloïde, Jodaddition der 138.  
Alkohol als Kristallisationsmittel 41. 42.  
— Bereitung des absoluten 86.  
— Reinigung des absoluten 88.  
Amidoacetanilid 260.  
— diäthylresorcin 287.  
— dichlorbenzaldehyd 263.  
— phenylglyoxylsäure 263.  
— phenylpropionsäure 263.  
— zimmtsäureester 288.  
Amine, Nichtnitrierbarkeit der 208.  
Ammoniak-Entwicklung im Einschlussrohr 35.  
— Wirkung auf Ester 312.  
Ammoniakalische Silberlösung 255.  
Amylalkohol als Kristallisationsmittel 43.  
Anilinjodid 133.  
Anisil 241.  
Anthracenperhydrür 269.  
Anthrachinonsulfosaures Kalium 202.  
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenisierung der 92. 108. 115.  
Atomigkeit höherer Fettalkohole, Bestimmung der 247.  
Aussalzen 44.  
Ausschütteln 1.  
Azobenzol 259.  
Azokörper, Gewinnung der, nach Witt 292.  
Azophenol 205.  
Azoxybenzol 258. 272.  
Bariumsulfocyanid, Löslichkeit in Alkohol 5.  
Bäder 6.  
Benzaldehyd 233.  
Benzamid 255.  
Benzfuril 242.  
Benzidinmonosulfosäure 298. 308. 309.



- Benzol fürs Ausschütteln 1.  
 — für Kristallisation 41. 43.  
 Benzolsulfinsäure 151.  
 — sulfosäure 295.  
 — trisulfosäure 203. 302.  
 Benzopinakon aus Benzophenon 280.  
 Benzoylacetone 159.  
 — aldehyd 160.  
 — benzoësäure 172.  
 — benztraubensäureester 147. 160.  
 — bromid 104.  
 — chlorid 131. 199.  
 — hyperoxyd 225.  
 Benzoylieren 46.  
 Bernsteinsäureester 192.  
 Blausäure, Auftreten der, bei Oxydationen 257.  
 Bleisuperoxyd, Darstellung 228.  
 Blutkohle 39.  
 Boraxlösung als Lösungsmittel 50.  
 Brom 89.  
 — Nachweis und Bestimmung 325.  
 — äthyl 100. 143.  
 — benzoësäure 91.  
 — benzol 98.  
 — benzylbromid 92.  
 — bernsteinsäure 101.  
 — dichloräthan 123.  
 — essigsäure 94.  
 — hydrin 103.  
 — hydrozimmersäure 103.  
 Bromieren aromatischer Sulfosäuren 97.  
 — bei Gegenwart von Überträgern 98.  
 — mittelst Brom 90. 94.  
 — — Brom in Dampfform 91.  
 — — Brom in statu nascendi 93.  
 — — Bromwasserstoff 103.  
 — — Kaliumhypobromid 106.  
 — — Kupferbromid 105.  
 — — Kupferbromür 105.  
 — — Phosphorchlorobromid 104.  
 Bromieren mittelst Phosphortribromid 104.  
 Bromnatrium, Löslichkeit in Alkohol 5.  
 — nitrobenzol 99.  
 — phenylmethyلفurfurantetramid 90.  
 — wasserstoff 89.  
 — — Fernhalten des, beim Bromieren 96.  
 Buttersäurepropylester 193.  
 Butylidenbromid 103.  
 Butyljodid, tertiäres 139.  
 Calciumsalze, Verschmelzen der 204.  
 Carbopyrotitarsäureester 164.  
 Carbostyryl 278.  
 Cerotinsäure 246.  
 Chinaldin 166.  
 Chinhydron 280.  
 Chinolin 162. 167.  
 — disulfosäure 300.  
 — sulfosäure 296.  
 Chinon 244.  
 Chlor, Nachweis und Bestimmung 325.  
 Chloracetanilid 124.  
 — acetylen 109.  
 — äthyl 112. 129.  
 — äthylen 92.  
 — ameisensäuremethylester 153.  
 — anil 228.  
 — anilin aus Nitrobenzol 287.  
 — benzoësäure 95. 113.  
 — benzol 127.  
 — essigsäure 127.  
 — — amylester 193.  
 — brom 97.  
 — — anilin aus Bromnitrobenzol 287.  
 Chlorgas, Darstellung des 106.  
 Chlorieren im Einschlussrohr 35. 114.  
 — mittelst Acetylchlorid 122.  
 — — Addition von Cl oder HCl 111.  
 — — Antimonpentachlorid 122.



Chlorieren mittelst Chlorgas.  
 — — Chlor in statu nascendi 109.  
 — — Chlorkalk 123.  
 — — Chlorschwefel 125.  
 — — Chlorwasser 110.  
 — — Chlorwasserstoff 113.  
 — — Einwirkung von AgCl 114.  
 — — Kupferchlorür 127.  
 — — Phosphoroxychlorid 128.  
 — — Phosphorpentachlorid 117.  
 — — Phosphortrichlorid 129.  
 — — Quecksilberchlorid 129.  
 — — Sulfurylchlorid 130.  
 — — Sulfuryloxychlorid 131.  
 — — Thionylchlorid 131.  
 Chlorjodäthylen 92.  
 Chlornitrobenzol 117.  
 Chloroform, Darstellung des 115.  
 — fürs Ausschütteln 1.  
 — für Kristallisation 41. 43.  
 Chlorphenol 124.  
 — propionsäure  $\beta$  112.  
 — resorcin 130.  
 — tropasäure, Reduktion der 284.  
 — überträger 115.  
 Chromylchlorid 232.  
 Chrysen 28.  
 — perhydrür 270.  
 Cinchoninsulfosäure 301.  
 Condensation mittelst Ätznatron, festem 162.  
 — — Aluminiumchlorid 148.  
 — — Ameisensäureäther 152.  
 — — Ammoniak 153.  
 — — Antimontrichlorid 153.  
 — — Barythydrat 154.  
 — — Blausäure 154.  
 — — Chlorcalcium 154.  
 — — Essigsäureanhydrid 154.  
 — — Kaliumbisulfat 155.  
 — — Kalilauge 156.  
 — — Natriumacetat 156.  
 — — Natriumäthylat 158.  
 — — Natronlauge 160.  
 — — Oxalsäure 162.

Condensation mittelst Phosphoroxychlorid 163.  
 — — — säureanhydrid 164.  
 — — — trichlorid 165.  
 — — Salzsäure 165.  
 — — Zink 169.  
 — — Zinkchlorid 171.  
 — — Zinntetrachlorid 176.  
 Coniceïn  $\gamma$  190.  
 Coniin 90.

Dampfdichtebestimmung nach Hofmann 56.  
 — — V. Meyer 53. 58. 63.  
 — — Meyer und Demuth 67.  
 Dämpfe, Durchleiten der, durch glühende Röhren 27.  
 Darstellung von Salzen 177.  
 Destillation 7.  
 — fraktionierte 10.  
 — — im Dampfstrom 18.  
 — — im luftverdünnten Raum 25.  
 — im Dampfstrom 17.  
 — im überhitzten Dampfstrom 18.  
 — im luftverdünnten Raume 21.  
 — — — Sicherheitsvorrichtung für 23.  
 — trockne 19.  
 — — im luftverdünnten Raume 21.  
 — unter Überdruck 30.  
 Diacetbernsteinsäureester, Verseifung des 311.  
 Diäthylamidophenyloxytrichloräthan 175.  
 Dimethylcarbinol 170.  
 Dialyse 50.  
 Diamidohydrozimmersäure 288.  
 Dianilidooiazothiols 256.  
 Diazobenzolsulfosaures Kalium 307.  
 Diazokörper, Reduktion mit Zinnoxynatron 293.  
 Dibenzoylmethan 159.  
 — hydrochinon 151.  
 — anthranilsäure 91.  
 Dibromcollidin 98.



- Dibromsulfanilsäure 93.  
 Dichloracrylsäure 93.  
   — äthylamin 123.  
   — amidoessigsäureester 122.  
   — benzil, Stufenweise Reduktion des 261.  
   — benzoësäure 123.  
   — hydrin 126.  
   — isochinolin 129.  
   — methan 123.  
   — naphthochlorochinon 110.  
   — nitroanilin 110.  
   — phenanthron, Stufenweise Reduktion des 261.  
   — pyridin 121.  
 Dicyanstilben 91.  
 Dijodacetamid 137.  
   — aceton 142.  
   — anilin 141.  
   — benzol 136.  
   — phenol 133.  
 Dimethylacrylsäureester 165.  
   — oxalsäureester 170.  
   — phenylengrün 174.  
 Dinaphtylbasen 256.  
 Dinitrodikresol 220.  
   — hydrochinon 209.  
   — methylanilin 211.  
   — naphthol 221.  
   — naphtholsulfosäure, Reduktion der 291.  
   — phenyläthylester 199.  
   — propan 218. 289.  
   — pyren 219.  
   — toluidin 278.  
 Dioxynaphtalindisulfosäure 204.  
 Diphenoläthan 176.  
 Diphenyl 154.  
 Diphenylcarbinol aus Benzophenon 280.  
 Diphenyldiacetylen 238.  
 Diphenylenphenylmethan 164.  
 Diphenylketon 164.  
   — methan 176.  
   — phenylendiamin 175.  
   — propionsäure 167.  
 Disulfobenzoësäure 301.  
 Dithymolphenylmethan 167.  
 Dithymyltrichloräthan 167.  
 Doppelbad für Schmelzpunktsbestimmungen 77.  
 Doppelsalze 183.  
 Einfluß des Lichts auf Bromierungen 92.  
 Einschlussröhren 31.  
   — Bestimmung des Drucks in 36.  
   — Entleeren der 33.  
   — Entwickeln von Cl und NH<sub>3</sub> in 35.  
   — Öffnen der 32.  
 Eisessig, Kondensierende Wirkung des ZnCl<sub>2</sub> haltigen 174.  
   — für Kristallisation 41.  
 Elementaranalyse 313.  
 Entfärben von Flüssigkeiten 39.  
 Essigäther 1. 41. 192.  
 Essigsäure für Kristallisation 43.  
 Essigsäures Chlor 125.  
 Estergewinnung mittelst ätherschwefelsaurer Salze 200.  
   — — Alkylhalogenüren 197.  
   — — halogenhaltiger Verbindungen 199.  
   — — Kaliumbisulfat 195.  
   — — Kaliumpyrosulfat 195.  
   — — Phosphoroxychlorid 196.  
   — — Säureanhydrit 200.  
   — — Säurechlorid 199.  
   — — Salzsäure 191.  
   — — Schwefelsäure 192.  
 Etardsche Reaktion 232.  
 Explosionsofen 38.  
 Exsiccatoren 83.  
   — Paraffinbeschickung der 85.  
 Extraktionsapparate nach Mahly 45.  
   — — Neumann 2.  
   — — Reinsch 46.  
   — — Schwarz 3.  
 Fäulnis, Chemische Wirkung der 205.  
 Ferricyankalium, Fällung von Basen mit 182.  
 Ferrocyanalkalium, Fällung von Basen mit 182.



- Filtrieren 39.  
Fluorieren 144.  
Formaldehyd 243.  
Fuchsin 247.  
Furfurylidenaceton 161.  
  
Gentisin 201.  
Glühende Röhren, Durchleiten  
  von Dämpfen durch 27.  
Gluconsäure 250.  
Glycerinaldehyd 227. 254.  
  — säure 253.  
Glykolsäure 250. 254.  
  
Hempelsche Siederöhre 13.  
Hexaäthylbenzol 151.  
  — brombenzol 99.  
  — chlorxylol 122.  
Hofmannscher Kolben 15.  
Hydrochinon 245.  
  — ester 200.  
Hydrocollidincarbonsäureester  
  147. 250.  
  
Indolderivate 172.  
Indoxanthinsäureäther 235.  
Indoxylsäureäther, Oxydation  
  des 235.  
  — Verseifung des 311.  
Isatinchlorid 118.  
Isobutylphenol 172.  
Isodialursäure 227.  
Isodinaphtyl 153.  
Isopropylbromid 92.  
  — jodid 139.  
Jod, Addition an Alkaloide 138.  
  — Nachweis und Bestimmung  
    325.  
  — Wiedergewinnung 198.  
Jodacetanilid 141.  
  — äthyl 135. 143.  
  — aldehyd 134.  
  — allyl 106.  
  — anilin 133.  
  — benzol 133. 138.  
  — butyl, tertiäres 139.  
  — chinolin 139.  
  — essigsäure 132.  
Jodierung mittelst Chlorjod 140.  
Jodierung mittelst Jod 131.  
  — — Jodnatrium 142.  
  — — Jodstickstoff 142.  
  — — Jodwasserstoff 138.  
Jodmethyl 134.  
  — milchsaures Kalium 140.  
  — natrium, Löslichkeit in  
    Alkohol 5.  
  — orcin 134.  
  — phenol 133. 137. 138.  
  — phosphonium 266.  
  — propionsäure  $\beta$  135.  
  — propargylsäureester 137.  
  — propylalkohol 140.  
  — thioxen, Reduktion des  
    284.  
  — thymol 142.  
  — überträger 134.  
  — zimmtsäure 139.  
  
Kaliumhydroxydschmelzen 200.  
  — permanganat, Entfärben mit  
    39.  
  — — Oxydieren mit 239.  
Kohlenstoffbestimmung nach  
  Messinger 316.  
Kolieren 40.  
Korke, Abdichten der 3.  
  — Schutz der 107.  
Kühler 8. 9.  
Kristalle, meßbare 50.  
Kristallisation 41.  
  — Einleiten der, durch Be-  
    rühren mit Kristallen 48.  
  — fraktionierte 49.  
Kupferchlorid, Einwirkung auf  
  die Hydrazingruppe 128.  
Kupferspirale, Reduktion der 315.  
Kumarin 157.  
  
Lactobionsäure 226.  
Lactone, Reduktion der 276.  
Linnemannscher Drahtnetzauf-  
  satz 13.  
Lösungsmittel 4.  
Luftbäder 6.  
  
Malonsäureester 193.  
Melissinsäure 246.



- Mesitylen 174.  
 Mesitylendisulfosäure 301.  
 Methylalkohol für Kristallisation 41.  
   — benzylcyanid 162.  
 Methylenjodid 268.  
 Methylketol 173.  
   — phenylacridiniumoxyhydrat 246.  
   — xylylketon 149.  
 Mischkristalle 48.  
 Molekulargewichtsbestimmungen nach Hofmann durch Dampf-dichte 56.  
   — — V. Meyer durch Dampf-dichte 53. 58. 63.  
   — — V. Meyer und Demuth durch Dampf-dichte 67.  
   — — Raoult durch Gefrierpunktserniedrigung 70.  
 Naphtalin als Kristallisationsmittel 42. 43.  
 Naphtalinderivate, Hydrierung der 273.  
   — sulfosäuren  $\alpha$   $\beta$  295.  
   — trisulfosäure 299.  
   — — Abbau der 204.  
   — tetrachlorid 110.  
   — tetrasulfosäure 299.  
   — — Abbau der 204.  
 Naphtoldisulfosäure 204. 298.  
   — sulfosäure 296.  
 Naphtylaminsulfosäure 299.  
   — ketone 170.  
   — methyläther 172.  
   — schwefelsäure 296.  
 Natrium, Granulierung des 271.  
 Natriumamalgam 275.  
   — hydroxydschmelzen 200.  
   — jodid, Löslichkeit in Alkohol 5.  
 Nicotinsäureäther, Verseifung des 311.  
 Nitrieren mittelst Äthylnitrat 221.  
   — — der Dämpfe von Bleinitrat 218.  
   — — Kaliumnitrit 218. 219.  
   — — Natriumnitrit 219.  
 Nitrieren mittelst Nitrosäure 213.  
   — — Sandmeyerscher Reaktion 222.  
   — — Salpeter und Schwefelsäure 215.  
   — — Salpetersäure 207. 220.  
   — — Salpetersäuremonohydrat 210.  
   — — Salpetersäure und Eisessig 213.  
   — — Salpetriger Säure 219.  
   — — Silbernitrit 216.  
 Nitroäthan 217.  
   — anilin 208. 291.  
   — benzaldehyd 235.  
   — benzamid, Reduktion des 277.  
   — benzolsulfosäure 304.  
   — benzoylmalonsäureester 281.  
   — benzylidenchlorid 109.  
   — benzylchlorid 118.  
   — brenzcatechin 213.  
   — butylen 212.  
   — chinon 233.  
   — dimethylanilin 219.  
   — körper, Abscheidung der 215.  
   — methan 218.  
   — milchsäure 257.  
   — phenanthren 209.  
   — phenol 220. 221.  
   — salicylsäure 220.  
 Nitrosoacetophenon 159.  
 Nitrotetramethyldiamidotoluol 219.  
   — thiophen 211.  
   — zimmtsäure 91.  
 Octobromdinaphtylamin 100.  
 Oxychinolin 189.  
 Oxydation mittelst Arsensäure 224.  
   — — Bariumhyperoxyd 225.  
   — — Bleioxyd 225.  
   — — Bleisuperoxyd 225.  
   — — Braunstein 226.  
   — — Brom 226.  
   — — Chloranil 228.



- Oxydation mittelst Chlorjod 229.  
 — — Chlorkalk 229.  
 — — Chlorsäure 230.  
 — — Chromsäure 230.  
 — — Chromylchlorid 232.  
 — — Eisenchlorid 235.  
 — — Eisenoxydhydrat 235.  
 — — Hydroxylamin 236.  
 — — Kaliumbichromat 236.  
 — — — chlorat 237.  
 — — — ferricyanid 238.  
 — — — jodat 239.  
 — — — manganat 239.  
 — — — permanganat 239.  
 — — Kupferverbindungen 241.  
 — — Luft 243.  
 — — Natriumbichromat 244.  
 — — — nitrit 245.  
 — — Natronkalk 246.  
 — — Nitrobenzol 247.  
 — — Ozon 248.  
 — — Platin 249.  
 — — Platinchlorid 248.  
 — — Quecksilberbromid 256.  
 — — — oxyd 249.  
 — — Salpetersäure 251.  
 — — Salpetriger Säure 250.  
 — — Sauerstoff 253.  
 — — Silberoxyd 254.  
 — — Wasserstoffsuperoxyd 255.  
 — — Zinkpermanganat 257.  
 — — Zinnchlorid 257.  
 Oxyterephthalsäure 205.  
 Oxyvitinsäureester 194.
- Pentabrombenzol 99.  
 — naphthol 100.  
 — chloraceton 109.  
 — methylbenzoësäure 152.  
 — methyldiamin 273.
- Perchlorbenzol 116.  
 Perchlorüre 123.  
 Perhydrüre 269.  
 Perkinsche Reaktion 157.  
 Petroläther 1. 41. 43.  
 Phenantroxylenacetessigester 153. 156.  
 Phenol 41. 44.
- Phenoldicarbonsäure 203.  
 — schwefelsaures Kalium 195.  
 Phenylacetylen 162. 238.  
 — dichloracetonitril 121.  
 — dichloressigsäureester 121.  
 Phenylendiamin 184.  
 Phenylhydrazinsulfosaures Kalium 305.  
*n*-Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff 237.  
 Phenylzimmtsäurenitril 160.  
 Phloroglucin 204.  
 Phosphormolybdänsäure als Fällungsmittel 181.  
 — pentachlorid 117.  
 — — Einwirkung auf Sulfochloride 120.  
 Phtalaldehyd 270.  
 Piperidin 172.  
 Platinchlorid, Darstellung des 248.  
 Platiniertes Asbest 249.  
 Platinschwarz 249.  
 Propargyljodür 143.  
 Propiolsäureester 169.  
 Pyrotraubensäure 155.
- Reduktion mittelst alkoholischer Kalilauge 258.  
 — — Aluminium 258.  
 — — Ammoniak 258.  
 — — Chromoxydul 259.  
 — — Eisenchlorür 261.  
 — — Eisenfeile 260.  
 — — Eisenoxydulsulfat 262.  
 — — Eisenoxalatkalium 264.  
 — — Hydroxylamin 264.  
 — — Jodphosphor 270.  
 — — Jodwasserstoff 264.  
 — — Kaliumarsenit 270.  
 — — — sulfhydrat 270.  
 — — Magnesium 270.  
 — — Natrium 271.  
 — — — amalgam 275.  
 — — Palladiumwasserstoff 276.  
 — — Phosphoriger Säure 276.  
 — — Schwefelammonium 277.  
 — — Schwefliger Säure 279.  
 — — Schwefelwasserstoff 277.



- Reduktion mittelst Traubenzucker 280.  
 — — Zink 280.  
 — — Zinkstaub 281.  
 — — Zinn 285.  
 — — Zinnchlorür 289.  
 Resorcinester 155. 200.  
 Retorten, Beschlagen der 16.  
 — Ter Meersche 21.  
 Rosanilin 262.  
 — sulfosäure 301.  
 — sulfosäureester 198.  
 Rückflusskühler 15.  
  
 Salicylphenol 176.  
 Salicylsäuremethylester, Verseifung durch HJ 312.  
 — schwefelsaures Kalium 195.  
 Salol 196.  
 Salpetersäure als Kristallisationsmittel 41.  
 — Befreiung von salpetriger 207.  
 — monohydratische 210.  
 — spezifisches Gewicht der 206.  
 Salzsäure als Kristallisationsmittel 41. 42.  
 Salzsaures Gas, Darstellung 112.  
 Salze, Analyse 184. 315.  
 — — explosiver 191.  
 — Bestimmung des Kristallwassergehalts 178. 179.  
 — — der Löslichkeit 178.  
 — Darstellung der 177.  
 Sandmeyersche Reaktion 105. 127. 222.  
 Sauerstoff, Darstellung des 253.  
 — überträger 254.  
 Säurechloride 117. 127.  
 Schmelzpunktsbestimmung 75.  
 Schwefel, Nachweis und Bestimmung 327.  
 Schwefelkohlenstoff 1. 41.  
 Schwefelsäure als Kristallisationsmittel 41. 42.  
 — monohydratische 298.  
 Schweflige Säure, Darstellung der 279.  
 — — Entfärbende Kraft der 39.  
  
 Siedepunkt, Korrektur des 10.  
 — kleiner Flüssigkeitsmengen 30.  
 Siederöhren 14.  
 Siedeverzug 9.  
 Silber, Abscheidung des, als Metall 264.  
 Stickstoff, Bestimmung des, nach Dumas 320.  
 — — Kjeldahl 321.  
 — Nachweis des 318.  
 Stößen der Flüssigkeiten 9.  
 Styrol 177.  
 Sublimation 78.  
 Succinylchlorid 117.  
 Sulfaminbenzoësäure 239.  
 Sulfanilsaures Ammon aus Nitrobenzol 306.  
 Sulfobenzoësäure 300.  
 — bernsteinsäure 305. 307.  
 — buttersäure 305.  
 — isophtalsäure 300.  
 — säuren, Kristallisation aus verdünnter  $H_2SO_4$  300.  
 — toluylsäure 300.  
 Sulfurieren mittelst ätherschwefelsaurer Salze 309.  
 — — Äthionsäureanhydrit 308.  
 — — Kaliumbisulfat 302.  
 — — — pyrosulfat 304.  
 — — monohydratischer  $H_2SO_4$  298.  
 — — monohydratischer  $H_2SO_4$  und Metaphosphorsäure 301.  
 — — rauchender  $H_2SO_4$  298.  
 — — saurer Sulfate 309.  
 — — Schwefelsäure 295.  
 — — schwefligsaurer Alkalien 305.  
 — — Sulfuryloxychlorid 302.  
 Sulfurylchlorid, Darstellung des 130.  
 Sulfuryloxychlorid, Darstellung des 303.  
  
 Terpentetribromid 90.  
 Tetraäthylbenzol 151.  
 — — diamidodiphenylparanitrophenylmethan 163.



- Tetraamidodiphenyl 290.  
   — brombenzol 104.  
   — — kohlenstoff 99.  
   — — phtalsäure 108.  
   — chlorbetorcinol 111.  
   — chlornitrobenzol 116.  
   — — phtalsäure 108. 117.  
   — — thiophen 114.  
   — hydrodiphenyl 275.  
   — jodphtalsäure 108.  
   — methyldiamidotriphenyl-  
     methan 153. 155. 163. 229.  
 Theobromin 197.  
 Thermometer 8. 11. 23.  
   — Befestigen der 12.  
   — Korrektur der 10.  
 Thiophendisulfochlorid 121.  
 Thiophosgen 109. 290.  
 Thioxen 283.  
 Tierkohle 39.  
 Tolandijodid 132.  
 Toluidindisulfosäure 304.  
 Toluol 1.  
   — trisulfosäure 304.  
 Toluylaldehyd 233.  
 Traubensäureester 192.  
 Triamidobenzol 282.  
 Tribrombenzoldiazobromid 104.  
   — flavopurpurin 94.  
 Tribromjodbenzol 140.  
   — pyvurin 96.  
 Trichloranilin 130.  
   — essigsäure 251.  
   — hydrochinon 113.  
 Trijodanilin 141.  
   — phenol 128.  
 Trimethylenjodid 143.  
 Trinitroazoxybenzol 214.  
   — diphenylamin 212.  
   — naphtol 210. 214.  
 Triphenylmethan 164.  
 Trocknen von festen Körpern u.  
   Flüssigkeiten 82.  
 Valeriansaures Butyl 193.  
 Verdünnung, Berechnung der,  
   von Säuren 206.  
 Verdünnungsmittel 4.  
 Verseifen 310.  
 Weinsäureester 192.  
 Wurtzscher Kugelaufsatz 13.  
 Zimmtsäure 157. 228.  
   — aldehyd 165.  
 Zinn, Ausfällen des, durch Zink  
   292.

### Fehlerverbesserung.

- Seite 37 Zeile 2 von oben lies den statt das.  
 Seite 109 Zeile 6 von unten lies Thiophosgen statt Thionylchlorid.  
 Seite 192 Zeile 20 „ „ „ BOULLAY statt MITSCHERLICH.













