

72 Darstellung gechlorter Kohlenstoffe der Benzolreihe.

Lösungsmittels reinigt. Der Körper ist weiss, geruchlos, schmilzt bei 65° und erstarrt bei einer niederen Temperatur in blätterig-krystallinischen Massen. Er löst sich leicht in Aether, auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorid.

Naphtylschwefligsaures Aethyl, $C^{20}H^{17}, C^{14}H^5S^2O^6$, entsteht beim Erwärmen des vorigen Körpers mit Alkohol. Es ist in frischem Zustande bei mittlerer Temperatur dickflüssig und erstarrt selbst bei -8 bis 10° nicht, sondern wird nur zähe und bleibt durchsichtig. Im Wasser ist es unlöslich, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether und ist krystallisirbar.

Reibt man in einer Reibschale das Chlorür der naphtylschwefligen Säure mit Ammoniakflüssigkeit zusammen, so erwärmt es sich und schmilzt zu einem gelben Oele, welches zu einer gelben unkrystallinischen Masse erstarrt. Die Masse stellt gereinigt das Naphtylthionamid, $NC^{20}H^{17}, H^2, S^2O^4$, dar, ist geruchlos, trocken graugelb, wird aber beim Befeuchten besonders mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit schön hellgelb; an der Luft nimmt es eine röthliche Farbe an. Für sich erhitzt schmilzt es bei 90 bis 100° zu einer zähen Flüssigkeit, löst sich leicht in Aether und Alkohol, in Ammoniakflüssigkeit, concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Eisessig und lässt sich krystallisiren.

Das Naphtylthionamid enthält 2 At. H, die durch andere Radicale ersetzt werden können. Von den hierdurch aus dem Naphtylthionamid darstellbaren Verbindungen hat Kimberly noch das Silbernaphtylthionamid = $NC^{20}H^{17}, HAg, S^2O^4$, das Benzoylnaphtylthionamid = $NC^{20}H^{17}, HC^{14}H^5O^2, S^2O^4$ und das Silberbenzoylnaphtylthionamid = $NC^{20}H^{17}, AgC^{14}H^5O^2, S^2O^4$ beschrieben. (*Ann. der Chem. u. Pharm.* CXIV. 129 — 139.) G.

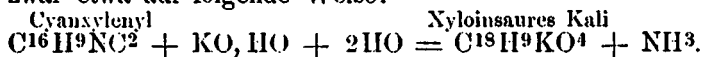
Methode der Darstellung gechlorter Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Man bringt nach J. Church zweifach-chromsaures Kali mit so viel Wasser, dass das Salz benetzt ist, in eine Flasche, übergiesst die Mischung mit einem grossen Ueberschusse Salzsäure und erhitzt, bis das Chlor sich zu entwickeln anfängt. Hierauf fügt man den zu chlorirenden Kohlenwasserstoff dazu und bringt ein Steigrohr an, durch welches die Dämpfe des Kohlenwasserstoffes sich verdichten und in die Flasche zurückfliessen. Endlich

hebt man das gechlorte Product mit der Pipette ab, wäscht, trocknet und destillirt es, wenn dasselbe sich unzersetzt destilliren lässt.

Phenylchlorid und Toluenchlorid lassen sich beide unzersetzt destilliren. Xylenyl- und Cymenchlorid zersetzen sich bei 2000. Das aus reinem Xylol oder Steinkohlennaphtha bereitete Xylenchlorid ist ein aromatisches Oel von angenehmem Geruche. Das spec. Gewicht desselben fand Church ungefähr = 1,135, das Cymenchlorid hat 1,146 spec. Gewicht.

Cyankalium setzt sich mit Xylenylchlorid in Chlorkalium und Cyanxylenyl um. Dieses letztere ist ein Oel, schwerer als Wasser, und zersetzt sich, wenn es mit weingeistiger Kalilösung erhitzt wird, in Ammoniak und eine wahrscheinlich neue Säure, Xyloinsäure und zwar etwa auf folgende Weise:



Auf ähnlichem Wege hat Cannizzara bereits die Tolnylsäure erhalten und demnach ist anzunehmen, dass Chlorcymenyl-Cymensäure $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}^4$ liefern wird. Cymidin erhält man durch Destillation von Cymenchlorid mit kohlen-saurem Ammoniak.

Giesst man solche Kohlenwasserstoffe auf die Chlormischung, bevor sich Chlor entwickelt hat, so wird ein grosser Theil oxydirt. Aus Xylol bildet sich dann Toluylsäure, aus Cymenyl Cuminsäure. (*Chem. News. 1860. u. a. O.*) B.

Azobenzol und Benzidin.

P. W. Hofmann verdoppelt die Formeln für das Azobenzol, $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{N}$, und die aus diesem abgeleitete Base, das Benzidin, $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{N}$, indem er den Ausdruck für ersteren Körper $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{N}^2$ und für den zweiten $\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{N}^2$ schreibt.

Für die Molekulargrösse des Azobenzols = $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{N}^2$ spricht die gefundene Bestimmung der Dampfdichte, welche mit der berechneten übereinstimmt. Der Siedepunct des Azobenzols liegt übrigens nicht bei 193° C., wie in den Lehrbüchern angegeben ist, sondern bei 293° C.

Das Benzidin, durch die Formel = $\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{N}^2$ dargestellt, verhält sich als ein wohl charakterisirtes zweisäuriges Diamin. Es wird bei Gegenwart von Alkohol vom Jodäthyl rasch angegriffen und in ein Jodür übergeführt, $\text{C}^{24}\text{H}^{10}(\text{C}^4\text{H}^5)^2\text{N}^2\text{J}^2$, aus welchem durch Ammoniak eine Base, das Diäthylbenzidin = $\text{C}^{24}\text{H}^{10}(\text{C}^4\text{H}^5)^2\text{N}^2$,