

der Identität beider Körper, des Styracins und des Metacinnamein's Fremy's, wohl nicht zu zweifeln.

Peruvin, Kohlenbenzoësäure und Metacinnamein Fremy's sind demnach als selbstständige Verbindungen zu streichen. Cinnamein ist zimmtsaurer Benzalkohol, der mit Kali zerfällt in zimmtsaurer Kali und Benzalkohol, welcher letzterer dann wieder Toluol und Benzoësäure liefern kann.

Hannover, 30. April 1858.

Ueber das Verhalten einiger organischer Chlor- und Nitroverbindungen zu Wasserstoff aus Zink und verdünnter Säure;

von Dr. *Anton Geuther*.

I. *Anderthalb - Chlorkohlenstoff* (C^4Cl^6). — Bringt man denselben in ein Kölbchen mit granulirtem Zink und Wasser und giebt sodann von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zu, so daſs immer eine mäſsige Entwicklung von Wasserstoffgas stattfindet, so geschieht nach mehrstündiger *) Einwirkung die vollständige Umwandlung desselben in *Einfach-Chlorkohlenstoff* (C^4Cl^4).

Man läſst die Gasentwicklung, nachdem schon nur flüssiger Chlorkohlenstoff vorhanden ist, noch einige Zeit fortgehen und destillirt dann das Product mit den Wasserdämpfen über. Es ist gut, zum Zweck einer rascheren Reduction viel

*) Eine niedere Temperatur scheint der Umwandlung günstiger zu sein und dieselbe rascher zu beenden, wahrscheinlich weil die Wasserstoffentwicklung dann weniger stürmisch ist.

Zink anzuwenden und öfters umzuschütteln, damit der feste Chlorkohlenstoff zwischen den einzelnen Zinkkörnern fest gehalten wird, denn nur da, wo er das Zink berührt, geschieht die Wegnahme von Chlor, unter Bildung von Salzsäure.

Von dem auf diese Weise dargestellten Einfach-Chlorkohlenstoff lieferten 0,3370 Grm. 1,175 Grm. AgCl, was 0,290 Grm. Cl entspricht :

	berechnet	gefunden
C	14,49	(13,95 Regnault)
Cl	85,51	86,0.

Sein Siedepunkt liegt genau bei $116^{\circ},7$; Regnault fand ihn 122° . Sein spec. Gewicht bei 10° ist 1,612 (1,619 bei 20° Regnault).

Da die Darstellung auf diese Weise ziemlich rasch, nett und ohne Verlust vor sich geht, so ist sie den andern bisher bekannten Methoden, der Faraday'schen sowohl, wobei der Dampf von Anderthalb-Chlorkohlenstoff zur völligen Zersetzung mehreremal durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes schwach glühendes Rohr geleitet wird, als der Regnault'schen, wo man mit Hülfe alkoholischer Schwefelkaliumlösung den erwähnten Chlorkohlenstoff zersetzt, vorzuziehen.

Sehr merkwürdig ist es, daß die Bildung von Einfach-Chlorkohlenstoff nur bei Anwendung von Schwefelsäure zur Wasserstoffentwicklung gelingt, nicht aber bei Anwendung von Salzsäure *).

*) Man könnte geneigt sein, den Grund davon in einer Verschiedenartigkeit der auf diese verschiedenen Weisen entwickelten Wasserstoffgase zu suchen. Ich habe mich indessen überzeugt, daß die Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure wenigstens bei Anwendung von verdünnter Salzsäure und Zink (100 CC. Wasser, 4 CC. rauchende Salzsäure und 4 CC. concentrirte Salpetersäure) eben so leicht geschieht, als bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure und Zink.

II. *Zweifach-Chlorkohlenstoff* (C^2Cl^4). — Läßt man in einem Kölbchen, worauf ein Kork mit einem offenen Glasrohr zur Verdichtung der gebildeten Dämpfe gesteckt ist, Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zweifach-Chlorkohlenstoff einwirken, so wird derselbe, wenn für die Entwicklung eines mäßigen Stroms von Wasserstoffgas gesorgt ist, schon im Verlauf eines Tages fast vollständig in *Chloroform* (C^2HCl^3) und Salzsäure verwandelt. Man erkennt die Bildung einer gewissen Menge von Chloroform bald daran, daß die anfänglich vorhandene Entwicklung *kleiner* Bläschen von Wasserstoffgas verschwindet und auch bei neuem Zusatz von Säure nicht wieder auftritt, dagegen sich das Gas in *großen* Blasen am Zink anhäuft und dann entweicht*). Der gewürzhafte Geruch des Chlorkohlenstoffs verschwindet allmählig und macht dem süßlichen des Chloroforms Platz.

Man destillirt das entstandene Chloroform aus dem Kölbchen ab und trennt es durch Rectification vom noch unzersetzt vorhandenen Zweifach-Chlorkohlenstoff, indem man das bis 65° übergehende Product für sich auffängt. Das über 65° siedende wird bei nochmaliger Behandlung mit Zink und Säure völlig in Chloroform verwandelt. Das bei der Rectification zuerst übergehende enthält gewöhnlich etwas von einem niedriger siedenden Product, durch die weitergehende Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chloroform entstanden, und fängt dann einige Grade unter 60° zu sieden an. Die Menge dieser Beimischung variirt natürlich nach der Dauer der Einwirkung, und ist, wenn selbige nicht übermächtig lange währt, nur sehr gering.

*) Das Chloroform besitzt nämlich die Eigenthümlichkeit, mit Zink und Wasser zusammengebracht bei Zusatz von Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufzuheben. Nur allmählig erscheinen am Zink große Blasen. Wahrscheinlich besitzt es große Adhäsion zum Zink und überzieht dasselbe, es vor der Auflösung schützend.

Ein solches, nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirtes Product, das zwischen 57° und 62° übergegangen war (= a), lieferte bei der Analyse folgende Resultate :

0,2260 Grm. Substanz gaben 0,8085 Grm. Chlorsilber = 0,200 Grm. Chlor.

Das spec. Gewicht betrug 1,472 bei 16°,5. (Liebig fand für Chloroform 1,480 bei 18°; Regnault 1,491 bei 17°.)

Das darauf zwischen 62° und 67° übergegangene Product (= b) lieferte bei der Analyse folgende Werthe :

0,3045 Grm. Substanz gaben 1,1010 Grm. Chlorsilber = 0,272 Grm. Cl.

Von einer zweiten Darstellung wurde bei der Rectification das zwischen 55° und 60° Uebergende besonders und das zwischen 60° und 65° Uebergende für sich aufgefangen.

0,3182 Grm. des ersteren (= a') lieferten, wie Herr Harris gefunden hat, 1,1302 Grm. Chlorsilber = 0,2796 Grm. Chlor; und 0,3303 Grm. des letzteren (= b') 1,1858 Grm. Chlorsilber = 0,293 Grm. Chlor.

berechnet		gefunden			
C ²	10,07	—	—	—	—
H	0,84	—	—	—	—
Cl ³	89,09	a 88,49	b 89,32	a' 87,86	b' 88,79.

Es zeigt sich sonach bei dem Zweifach-Chlorkohlenstoff eine andere Einwirkung des Wasserstoffgases, als bei dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Bei ersterem findet ein Austausch von Chlor- und Wasserstoffatomen statt, während bei letzterem 2 Atome Chlor einfach weggenommen werden, ohne dafs Wasserstoff dafür in die Verbindung aufgenommen würde.

Regnault hat bereits Chloroform zugleich mit Methylchlorür, Chlormethyl und Sumpfgas bei der Einwirkung von

Kaliumamalgam auf den in wässerigem Alkohol gelösten Zweifach-Chlorkohlenstoff erhalten. Die Einwirkung hierbei geht aber, wie das Auftreten der letzteren Producte zeigt, sehr tief, während nach der eben beschriebenen Methode dieß nicht der Fall ist, sondern immer zuerst das niedere Chlorproduct allein entsteht.

Läßt man das gebildete Chloroform noch länger mit Zink und Säure in Berührung, so findet ein bei der Rectification sich zu erkennen gebendes Sinken des Siedepunkts immer mehr statt, indem es jedenfalls in das Methylenchlorür ($C^2H^2Cl^2$), welches bei 30^0 siedet, übergeht. Ein solcher etwa 5 Tage mit Zink und verdünnter Säure in Berührung befindlicher Zweifach-Chlorkohlenstoff gab ein Product, welches bei 47^0 zu sieden begann und bis 58^0 vollkommen übergegangen war.

Der angewandte Zweifach-Chlorkohlenstoff war aus Schwefelkohlenstoff und Chlorgas dargestellt; derjenige, aus welchem Regnault das Chloroform und die übrigen Zersetzungsproducte darstellte, durch Einwirkung trockenen Chlorgases im Sonnenlicht auf Chloroform erhalten. Die Identität der auf beide Weisen erhaltenen Chlorkohlenstoffe giebt sich also auch durch die Bildung gleicher Zersetzungsproducte zu erkennen. Die indirecte Bildung des Chloroforms aus dem Schwefelkohlenstoff giebt jedenfalls einen der kürzesten Wege ab, aus anorganischen Verbindungen organische darzustellen.

Was die Reinigung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs vom Schwefelkohlenstoff betrifft, von welch' letzterem er gewöhnlich mehr oder weniger beigemengt enthalten kann, so ist dieselbe nach den angegebenen Methoden schwierig. Kolbe hat vorgeschlagen, ihn längere Zeit mit Kalilauge stehen zu lassen; bei nur etwas erheblicher Menge von Schwefelkohlenstoff sind dann aber wenigstens mehrere Tage nöthig. Durch Rectification gelingt es ebenfalls nicht, eine Trennung zu

bewirken. Sehr leicht und fast völlig ohne Verlust von Zweifach-Chlorkohlenstoff kann die Trennung auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Man giebt zu dem Gemisch beider so viel Alkohol, dafs eine vollständige Lösung eintritt und fügt dann zu dieser allmähig so lange alkoholische Kalilösung, bis die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr dunkeler gelbroth wird. Der Zweifach-Chlorkohlenstoff wird bekanntlich durch die alkoholische Kalilösung fast kaum verändert, während der Schwefelkohlenstoff zur Bildung von xanthogen-saurem Kali verbraucht wird. Man kann durch gelindes Erwärmen die Bildung von letzterem befördern. Sodann giefst man die Flüssigkeit in viel Wasser, wodurch der Zweifach-Chlorkohlenstoff abgeschieden wird. Durch öfteres Waschen mit Wasser wird er völlig gereinigt.

Wendet man zur Darstellung von Chloroform ein schwefelkohlenstoffhaltiges Product an, so wird der Geruch des ersteren durch gebildeten Einfach-Schwefelkohlenstoff unangenehm.

III. *Nitrobenzol* ($C^{12}H^5NO^4$). — Bringt man in einem Kochfläschchen Zink, verdünnte Schwefel- oder Salzsäure mit Nitrobenzol zusammen und sorgt durch allmähiges weiteres Zugiefsen von Säure für eine Fortentwicklung von Wasserstoffgas, so verschwindet allmähig das Nitrobenzol, indem es sich in *Anilin* verwandelt. Schon nach kurzer Zeit der Einwirkung kann man sehr deutlich die charakteristischen Anilinreactionen mit Eisenchlorid, doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Während 12 Stunden kann man auf diese Weise ohne weitere Mühe viel Nitrobenzol in Anilin verwandeln. Die Base erhält man für sich rein, wenn man die über dem Zink befindliche Flüssigkeit, worin sie als Salz vorhanden ist, mit

einem Ueberschuß an Natronlauge destillirt; sie geht dann mit den Wasserdämpfen über.

Zur Bestätigung, daß die entstandene Base Anilin ist, diente, ausser Geruch und den obigen Reactionen, ihr ölförmiger Zustand, ihre grössere Schwere als Wasser und die Schwerlöslichkeit des in Nadeln krystallisirenden oxalsauren Salzes.

Salzsäure ist bei der Darstellung von Anilin, der leichteren Löslichkeit des sich bildenden Zinkchlorids halber, der Schwefelsäure vorzuziehen.

IV. *Salpetrigsäure-Aether* (C^4H^5O , NO^3). — Derselbe wurde in ein granulirtes Zink und Wasser enthaltendes Kochfläschchen, worauf ein Kork mit einem langen Glasrohr versehen sich befand, gegeben.

Das Ganze wurde in Eiswasser gesetzt und dann nach und nach Salzsäure zugemischt, so daß immer eine gelinde Wasserstoffgasentwicklung vorhanden war. Der Aether verschwand allmähig. Darauf wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Dieselbe liefs beim Eindampfen zur Trockne eine im Verhältniß zum Aether bedeutende Menge eines weissen Rückstandes, der meist aus Salmiak bestand, denn durch ein Gemisch von Alkohol und Aether konnte nur wenig gelöst werden. Das Platinsalz der auf diese Weise ausgezogenen und einmal umkrystallisirten Verbindung enthielt 42,4 pC. Platin bei Anwendung von 0,3160 Grm. Platinsalz, woraus hervorzugehen scheint, daß es ein Gemenge von Platinsalmiak (44,2 pC. Pt) und Aethylaminplatinchlorid (39,4 pC. Pt) gewesen ist.

Die Entstehung einer nur so geringen Menge Aethylamins hat wohl einestheils in der leichten Zersetzbarkeit

des Salpetrigsäure-Aethers für sich, woher jedenfalls das gebildete Ammoniak stammt, als in seiner specifischen Leichtigkeit seinen Grund, wodurch er der unmittelbaren Berührung mit dem Zink entgeht. Dieser Uebelstand kann selbst durch häufiges Schütteln nicht aufgewogen werden.

Göttingen, den 20. Juni 1858.

Ueber die Darstellung der Cyansäure und des Amelids
aus dem Harnstoff;
von C. Weltzien.

In der chemischen Section der Naturforscherversammlung zu Bonn hatte ich im vergangenen Herbste eine kurze Mittheilung über die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Harnstoff gemacht und hierbei erwähnt, daß Cyansäure aufträte, daß es mir aber nicht geglückt sei, dieselbe zu condensiren, sondern daß ich stets nur Cyamelid erhalten hätte. Diese Condensation ist mir jetzt gelungen. Wenn man nämlich Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure ungefähr in dem Verhältniß gleicher Aequivalente (ich wandte gewöhnlich 25 bis 20 Grm. Harnstoff an) in einem Kolben mengt, welcher mit mehreren Uförmigen, in einer Kältemischung befindlichen Röhren verbunden ist, so tritt beim Erwärmen gewöhnlich bei 40° (25° bei einem Versuche) die Reaction ein und die Temperatur steigert sich rasch auf 130 bis 150°. Dabei condensirt sich in der ersten Röhre eine namhafte Menge Cyansäure, in der zweiten erhält man meistens nur noch Cyamelid. Niemals gelang es mir, die Condensation vollständig zu machen, weil bei der Reaction eine