

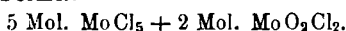
Und zwar haben zehn Analysen folgende Molekularverhältnisse τ angezeigt:

I.	10 Mol. MoCl_5 und 1 Mol. MoO_2Cl_2
II.	3 » » » 1 » »
III.	5 » » » 2 » »
IV.	3 » » » 2 » »
V.	6 » » » 5 » »
VI.	11 » » » 10 » »
VII.	4 » » » 5 » »
VIII.	1 » » » 3 » »
IX.	1 » » » 4 » »
X.	reines MoO_2Cl_2 , nur Spuren von MoCl_5 enthaltend.

Das Material zu den Analysen I—VI war dunkelgrün und allem Anscheine nach homogen. VII—IX waren bräunlich-grün bis braun. X bestand aus rothbraunen Schuppen.

Blomstrand und Püttbach haben die Oxydationsstufe nicht bestimmt. Dass dieses doch unerlässlich ist, geht aus dem Folgenden hervor:

Wahrscheinliche Formel:



Ber. Mo 38.84, Cl 56.76, Ox.O 2.09.

Von mir gef. » 38.22, » 56.55, » 2.10.

Püttbach¹⁾ hat wahrscheinlich dieselbe Substanz analysirt und für MoOCl_4 gehalten.

MoOCl_4 . Ber. Mo 37.79, Cl 55.91.

Von Püttbach gef. » 37.89, » 56.28.

Nach meinen bisherigen Untersuchungen zu urtheilen, muss ich also annehmen, dass das »grüne Chlorid« Blomstrand's nicht als Verbindung, sondern nur als eine Art »Mischkrystall« aufzufassen sei. Stockholm, Mai 1901. Technische Hochschule.

241. Felix Kaufler: Ueber aromatische Dicarbylamine.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

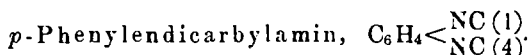
Die schon von A. W. Hofmann²⁾ angekündigte Anwendung der Reaction von Chloroform und Kali auf Polyamine hat bis jetzt noch nicht zweifellos zu einem Körper mit mehreren Isocyangruppen geführt. Grassi-Cristaldi und Lambardi³⁾, welche die Phenylendiamine nach dieser Richtung hin untersuchten, konnten weder das *p*-, noch das *m*-Phenylendicarbylamin rein darstellen. Durch eine entsprechende Modification des Hofmann'schen Verfahrens gelingt

¹⁾ Ann. d. Chem. loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 114.

³⁾ Gazz. chim. 25, 224.

es jedoch, aromatische Dicarbylamine zu erhalten. Wenn man anstatt des alkoholischen Kalis eine concentrirte Kalilauge anwendet, der 10–20 pCt. Alkohol zugefügt sind, und einen bedeutenden Chloroform-Ueberschuss nimmt, so geht das gebildete Carbylamin in die Chloroformschicht und ist so vor der Zersetzung durch das Alkali geschützt. Nach beendigter Reaction, in der Regel nach 2–5-stündigem Kochen, wird die Chloroformschicht abgehoben, mit Aether versetzt, mit Schwefelsäure 1:10 zur Entfernung des unveränderten Amins, hierauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdunsten hinterbleibt das Carbylamin, welches durch Aufstreichen auf Thonplatten und Waschen mit Ligroin, oder durch Umkrystallisation weiter gereinigt wurde. Es gelang so, aus *m*- und *p*-Phenylendiamin die entsprechenden Dicarbylamine in Ausbeuten von 10–20 pCt. der Theorie zu erhalten.



Lichtgelbe, im reinsten Zustande weisse, zersetzliche Nadeln von widerlichem Geruch. Schwärzt sich bei 130–140°, indem theilweise Umlagerung zum Nitril eintritt. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

0.2066 g Sbst.: 0.5469 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 745 mm).

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung: 0.3545 g Sbst. in 17.16 g Aether, 0.379° Erhöhung.

C₆H₄N₂. Ber. C 74.93, H 3.16, N 21.92, Mol.-Gew. 128.

Gef. » 74.62, » 3.70, » 21.47, » 115.

Die Anwesenheit von zwei Isocyangruppen wird durch Bildung eines Tetrabromadditionsproductes erwiesen, das sich nach dem Versetzen der ätherischen Lösung des Carbylamins mit ätherischer Bromlösung abscheidet. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 137–138°.

0.3350 g Sbst.: 0.5587 g AgBr. — 0.2528 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 751 mm).

C₈H₄N₂Br₄. Ber. N 6.27, Br 71.40.

Gef. » 6.12, » 70.96.

Ein weiterer Beweis für die Structur des Dicarbylamins besteht in seiner Umlagerung zum entsprechenden Nitril. Diese erfolgt bei 230–260° mit explosionsartiger Schnelligkeit, und es resultirt in circa 50-proc. Ausbeute das Nitril der Terephthalsäure vom Schmp. 223°, welches zur weiteren Identificirung verseift wurde. Die Analyse der Säure ergab:

0.1774 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₆H₄(COOH)₂. Ber. C 57.81, H 3.65.

Gef. » 57.72, » 3.98.

m-Phenylendicarbylamin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NC} (1) \\ \text{NC} (3) \end{smallmatrix}$.

Weisse Nadeln, die an der Luft in einem Tage in eine schwarzbraune, amorphe Masse übergehen, bei 75° sich schwärzen und bei 90–95° zu einer schwarzen Flüssigkeit unter Gasentwicklung schmelzen. Geruch und Eigenschaften sind ähnlich wie beim *p*-Dicarbylamin. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0.1827 g Sbst : 33.0 ccm N (75°, 750 mm).

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung: 0.3032 g Sbst. in 11.53 g Aether, 0.375° Erhöhung.

$C_8H_4N_2$. Ber. N 21.92, Mol.-Gew. 128.

Gef. » 21.22, » 144.

Es besteht also auch hier das Dicarbylamin in monomolecularem Zustand.

Die Umlagerung ergab ein Nitril vom Schmp. 154–155° (Isophthalsäurenitril schmilzt bei 156–159°), dessen Verseifung eine zwischen 310° und 320° schmelzende Säure (Schmp. der Isophthalsäure über 300°).

Das *m*-Phenylendicarbylamin nimmt Brom auf, jedoch konnte der entstehende Körper nicht in krystallisirter Form erhalten werden.

Wien. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

242. A. Werner und Al. Gubser: Ueber die Hydrate des Chromchlorids.

[I. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms.]
(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass gewisse Salze des dreiwerthigen Chroms in verschiedenen Modificationen auftreten. Man unterscheidet violette und grüne Chromsalze, welche Bezeichnungswise den auffälligsten und am häufigsten zu beobachtenden Unterschied in den Eigenschaften derselben hervorhebt. Ueber den Grund des Bestehens verschieden gefärbter Salze des Chroms weichen die Ansichten von einander ab; die zur Erklärung aufgestellten Hypothesen variiren von einem Salz zum anderen, und auch in Bezug auf dasselbe Salz herrscht selten Uebereinstimmung. Die Frage über die gegenseitigen Beziehungen der in Betracht kommenden Verbindungen wird dadurch noch wesentlich complicirt, dass nur wenige dieser Chromsalzmodificationen in wohldefinirtem und nur eine verschwindend kleine Zahl derselben in krystallisirtem Zustande erhalten worden sind, was doch unbedingt nothwendig erscheint, wenn es sich