

Isolirung der Base. Die kalte, wässrige Lösung des Zinnsalzes wird mittels Natriumbicarbonat oder verdünnter Natronlauge zersetzt und die rothgelb gefärbte Base mittels Essigester extrahirt; letzterer muss dann sofort auf dem Wasserbade abdestillirt werden, worauf die Base als hell- bis dunkel-braun gefärbter, krystallinischer Körper zurückbleibt; da derselbe ziemlich fest am Glase haftet, so empfiehlt es sich, das Verdampfen des Aethers in weithalsigen Flaschen vorzunehmen; ich verwandte solche aus gelbem Glase und füllte dieselben vorher mit Kohlensäure, da die Base in gelöstem Zustande sehr licht- und luft-empfindlich ist. Die Ausbeute der etwas schwer in den Aether gehenden Verbindung betrug 79—96 pCt. der Theorie, der Schmelzpunkt des Rohproductes schwankte zwischen 140° und 155°. Das Umkrystallisiren der Base bereitet ziemliche Schwierigkeiten, am besten eignet sich noch Amylalkohol; man trägt in den siedenden Alkohol ein und filtrirt in ein gekühltes, vorher mit Kohlensäure gefülltes und gegen Licht geschütztes Gefäss; die Base scheidet sich in mikroskopisch kleinen Krystallchen ab, welche sofort abgesaugt und von dem anhaftenden Amylalkohol durch Waschen mit Aether befreit werden. Die erhaltene Base ist hellbraun, den Schmelzpunkt bestimmte ich einmal zu 191°, in anderen Fällen nicht unerheblich niedriger.

0.2111 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.1280 g H₂O. — 0.2021 g Sbst.: 41 ccm N (11°, 723 mm).

C₁₄H₁₆N₄. Ber. C 70.00, H 6.66, N 23.33.

Gef. » 69.78, » 6.72, » 23.00.

Bei späteren Darstellungen fand ich es zweckmässiger, das bei der Reduction erhaltene Zinndoppelsalz mittels Schwefelwasserstoff zu entzinnen und aus dem Filtrat mit Salzsäuregas in der Kälte das Chlorhydrat zu fällen.

Ueber die aus dem Tetraamidostilben hergestellten Zersetzungssproducte soll später berichtet werden.

568. Alex. Naumann: Reactionen von Salzen in nichtwässrigen Lösungen.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Giessen.]

(Eingegangen am 4. October 1904.)

Von den früher¹⁾ erwähnten Untersuchungen über obigen Gegenstand liegt nunmehr eine grössere Anzahl vor in Form von ausführlichen Doctorschriften von Schülern von mir. Hiernach halte ich es für angezeigt, die thatsächlichen Ergebnisse mit den nothwendigsten Belegen in bündiger Fassung übersichtlich zusammenzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 999 [1899].

Für die Ausführung der Versuche wurden die Lösungsmittel sorgfältig entwässert, je nach Umständen durch geschmolzenes Chlorcalcium, Aetzkali, Kalk, frisch entwässertes Kupfersulfat oder Natrium. Sie wurden dann abdestillirt in eine mit dem Kühler gasdicht verbundene Auffangflasche, welche in einer zweiten Korkdurchbohrung ein mit Chlorcalcium oder mit einem Gemenge von Phosphorpentoxyd und Glasperlen gefülltes, offenes Chlorcalciumrohr trug, zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, gegen welche in gleicher Weise beim Aufbewahren das Lösungsmittel und die Lösungen geschützt wurden. — Die kry stallwasserhaltigen Salze wurden entwässert und die zu lösenden Stoffe getrocknet, je nach ihrem Verhalten durch Erwärmen oder in Exsiccatoren, erforderlichen Falls in evauirten. Ebenso wurden die verwendeten Gase, wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlorwasserstoff, Chlor, sorgfältigst getrocknet, durch jeweilig geeignete Stoffe wie Chlorcalcium, Kalk, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd. — Auch Operationen, wie Fällungen, Filtrationen, Waschungen und dergl., wurden, wo es geboten erschien, unter Glasglocken mit Chlorcalcium und frisch geschmolzenem Aetzkali vorgenommen.

Die zahlenmässig gegebenen Löslichkeiten beziehen sich stets auf eine Temperatur von 18°.

I. In Aethylacetat.

[Nach Versuchen von Erich Alexander¹⁾.]

Das Aethylacetat wurde zur Entwässerung mit geschmolzenem Chlorcalcium und dann mit Natrium behandelt. Zur Verwendung kam nur der bei 77° überdestillirende Anteil. Dieses Aethylacetat hatte das specifische Gewicht 0.9024 bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°.

Löslichkeit in Aethylacetat.

Löslich sind: Stannichlorid, Cuprichlorid, Mercurichlorid, Mercurijodid, Mercurikaliumjodid, Mercuribromid, Platinchlorid, Cadmiumchlorid, Cadmiumnitrat, Cadmiumjodid, Wismuthchlorid, Jod, Uranbromid, Uranjodid, Kaliumcadmiumjodid, Antimontrichlorid, Oxalsäure, Schwefel, Kaliumpermanganat, Lithiumchlorid, Lithiumnitrat, Lithiumfluorid, Lithiumbromid, Palladiumchlorür, Ferrichlorid, Zinkchlorid, Urannitrat, Uranchlorid, Kobalchlorid, Kobaltnitrat, Magnesiumchlorid, Kaliumjodid.

Unlöslich sind: Cuprochlorid, Silbernitrat, Silbersulfat, Silberchlorid, Silbercarbonat, Lithiumcarbonat, Lithiumsulfat, Lithiumborat, Lithiummetaborat, Lithiumhydroxyd, Lithiumsilicat, Lithiumsilicofluorid, Ferrochlorid, Ferrosulfat, Zinksulfat, arsenige Säure, Bleiacetat, Cadmiumoxyd, Cadmiumcarbonat, Cadmiumbromid, Cadmiumsulfat, Calciumchlorid, Calciumsulfid,

¹⁾ »Reaktionen von Salzen in Aethylacetat. Dissertation. Giessen 1899.

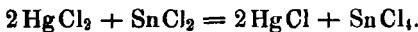
Calciumsulfat, Calciumoxyd, Calciumcarbonat, Calciumhydroxyd, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Kaliumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumcyanid, Ferrocyanikalium, Ferricyanikalium, Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Kaliumnitrit, Kaliumsulfid, Kaliumpyroantimoniat, Monokaliumtartrat, Dikaliumoxalat, Kaliumcarbonat, Kaliumarsenit, Kaliumarseniat, Kaliumhydroxyd, Kaliumsulfocyanid, Natriumchlorid, Mononatriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Borax, Natriumarsenit, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Monoammoniumcarbonat, Ammoniumoxalat, Baryumchlorid, Baryumnitrat, Baryumcarbonat, Baryumsulfat, Strontiumcarbonat, Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsulfat, Kobaltsulfat, Kaliumkobalticitrit, Nickelsulfat, Mangansulfat, Uransulfat, Uranacetat, Mercurochlorid.

Bei den nachbeschriebenen Reactionen wurden gesättigte Lösungen angewandt.

1. Quecksilberchlorid.

a) Löslichkeit. — Eine bei 18° gesättigte Lösung hat das spezifische Gewicht 1.110 bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°. Sie enthält 1 g Mercurichlorid in 3.5 g Aethylacetat, nach zwei Quecksilberbestimmungen.

b) Verhalten gegen Zinnchlorür. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid in Aethylacetat giebt mit einer solchen von Stannochlorid einen reichlichen weissen Niederschlag von Mercurochlorid. Er enthielt 84.8 pCt. Quecksilber, für Mercurochlorid berechnen sich 84.96 pCt. Ist die Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss, so enthält die Lösung kein Stannochlorid mehr, sondern nur Stannichlorid; ist Stannochlorid im Ueberschuss, so wird sämmtliches Quecksilber als Chlorür gefällt. Die Umsetzung ist also eine vollständige nach der Gleichung:



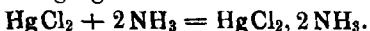
c) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. — Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberchlorid entstand sofort ein weisser Niederschlag, der sich bei weiterem Einleiten bald hellgelb färbte; das Quecksilber wurde sämmtlich ausgefällt, in der Lösung fanden sich nur noch Chlorwasserstoff und überschüssiger Schwefelwasserstoff. Der mit Aethylacetat ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt Quecksilber 81.4 pCt., Chlor 9.5 pCt., Schwefel 8.7 pCt.; für die Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ berechnen sich Quecksilber 81.65 pCt., Chlor 9.64 pCt., Schwefel 8.71 pCt. Die Umsetzung war also verlaufen nach der Gleichung:



Der Niederschlag von Quecksilbersulfochlorid ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Schwefelsäure, theilweise löslich in Salzsäure und in Salpetersäure, leicht löslich in Königswasser. Kali- und Natron-Lauge schwärzen ihn unter Bildung von Quecksilbersulfid und

Quecksilberoxyd. Bei schwachem Erhitzen zerfällt er in Quecksilberchlorid und Quecksilbersulfid, bei raschem, starkem Erhitzen sublimirt er unzersetzt¹⁾.

d) Verhalten gegen Ammoniak. — Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die Quecksilberchloridlösung entstand sofort ein weisser Niederschlag. Bald war alles Quecksilber ausgefällt. Der mit Aethylacetat ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt Quecksilber als Oxydsalz, Chlor und Ammoniak. Er hatte die Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 2NH_3$; denn es wurden gefunden Quecksilber 65.5 pCt. (berechnet 65.60 pCt.), Chlor 23.2 pCt. (berechnet 23.22 pCt.), Ammoniak 11.1 pCt. (berechnet 11.18 pCt.). Beim Behandeln der Verbindung mit Wasser bildet sich ein weisser Niederschlag von Mercuriammoniumchlorid, und Ammoniumchlorid geht in Lösung. Sie ist in Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen giebt sie Ammoniak aus, dann tritt Schmelzung ein und Sublimation von Quecksilberchlorid ohne Rückstand²⁾. Der Vorgang war also:



e) Verhalten gegen Cadmiumjodid. — Beim Versetzen von Quecksilberchloridlösung mit Cadmiumjodidlösung in geringem Ueberschuss entstand ein weisser Niederschlag von Cadmiumchlorid. In der Lösung waren das gesamme Quecksilber und viel Jod, sowie wenig Cadmium und Chlor. Die Umsetzung war somit verlaufen nach der Gleichung:



2. Kupferchlorid.

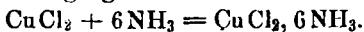
a) Löslichkeit. — Die bei 18° gesättigte Lösung von Cupri-chlorid ist braungrün, hat das specifische Gewicht 0.9055 bei 18°, be-

¹⁾ Diese Verbindung $HgCl_2 \cdot 2HgS$ ist zuerst weniger rein erhalten worden durch langsames Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid in grossem Ueberschuss und durch Kochen von feuchtem, schwarzem Schwefelquecksilber mit einem Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung von H. Rose, Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 13, 60—64 [1828]. Sie ist auch krystallinisch erhalten worden durch Zusammenschmelzen von Schwefelquecksilber mit viel Quecksilberchlorid und Ausziehen des überschüssigen Chlorids mit kochendem Wasser von R. Schneider, a. a. O. 95, 167 [1855]. Sie entsteht auch aus anderen nichtwässrigen Lösungen durch überschüssigen Schwefelwasserstoff: Alex Naumann, diese Berichte 32, 1000 [1899].

²⁾ Diese Verbindung $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ ist zuerst erhalten worden als weisse, krystallinische Masse durch Auflösen von Quecksilberchlorid in wässrigen Ammoniak und Abdunsten von W. Weyl, Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 131, 546 [1867].

zogen auf Wasser von 4°. Sie enthält 1 g Kupferchlorid in 249 g Aethylacetat.

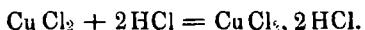
b) Verhalten gegen Ammoniak. — Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die Kupferchloridlösung entstand sofort ein grünlicher Niederschlag, der sich bald lichtblau färbte. Nach der Sättigung der Lösung mit Ammoniak war alles Kupfer ausgefällt. Der mit Aethylacetat ausgewaschene Niederschlag färbt sich an der Luft durch Wasseraufnahme bald hellgrün, zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von blauem Kupferhydroxyd. Beim Erhitzen entweicht zunächst Ammoniak unter Grünfärbung des Salzes, dann tritt Braunfärbung unter Sublimation von Ammoniumchlorid ein und Kupferchlorür hinterbleibt. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$; denn es wurden gefunden Kupfer 26.9 pCt. (berechnet 26.84 pCt.), Chlor 29.7 pCt. (berechnet 29.94 pCt.), Ammoniak 43.1 pCt. (berechnet 43.22 pCt.)¹⁾. Der Vorgang war also:



c) Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. — Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in die Kupferchloridlösung rief einen zuerst hellen, sich aber rasch braun und dann schwarz färbenden Niederschlag hervor, unter Ausfällung sämtlichen Kupfers und Verbleiben von Chlorwasserstoff in der Lösung. Der nur Kupfer und Schwefel enthaltende Niederschlag war Cuprisulfid, denn es wurden gefunden Kupfer 66.3 pCt. (berechnet 66.47 pCt.). Die Umsetzung war also wie in wässriger Lösung erfolgt nach der Gleichung:



d) Verhalten gegen Chlorwasserstoff. — Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Kupferchloridlösung wurde diese sofort gelbgrün, trübe sich und liess einen braunen Niederschlag entstehen. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung enthielt noch geringe Mengen von Kupfer. Der mit Aethylacetat gut ausgewaschene Niederschlag färbt sich an der Luft infolge von Wasseraufnahme rasch grün, bei vorsichtigem Erhitzen entweicht Chlorwasserstoff, und es hinterbleibt zunächst Cuprichlorid, das bei starkem Erhitzen unter Chlorabgabe in Cuprochlorid übergeht. In Wasser ist der Niederschlag mit grüner Farbe reichlich löslich. Er hat die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$; denn es wurden gefunden Kupfer 30.6 pCt. (berechnet 30.66 pCt.), Chlor 68.3 pCt. (berechnet 68.37 pCt.). Der Vorgang war also:



¹⁾ Diese Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ ist weniger rein früher erhalten worden durch Absorption von Ammoniak durch Kupferchlorid von H. Rose, Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 20, 155 [1830].

e) Verhalten gegen Zinnchlorür. — Fügte man zu einer Lösung von Stannochlorid in Aethylacetat eine solche von Kupferchlorid im Ueberschuss, so entstand ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür; denn es wurden gefunden Kupfer 64.2 pCt. (berechnet 64.21 pCt.). Im Filtrate war das Zinn als Stannichlorid enthalten. Die Umsetzung war also verlaufen nach der Gleichung:



f) Verhalten gegen Cadmiumjodid. — Beim Zusammenringen einer Lösung von Kupferchlorid mit einer solchen von Cadmiumjodid entstand ein weisser Niederschlag, während die Lösung durch freies Jod himbeerrot gefärbt wurde. Der mit Aethylacetat sorgfältigst ausgewaschene Niederschlag enthielt Cadmium 27.3 pCt., Kupfer 17.3 pCt., Jod 34.5 pCt., Chlor 17.3 pCt. Hiernach war er durch die Umsetzung entstanden:



denn die der gefundenen Kupfermenge (17.3 pCt.) entsprechende Menge Jod beträgt auf Cuprojodid berechnet 34.6 pCt. (gefunden 34.5 pCt.), und die der gefundenen Cadmiummenge (27.3 pCt.) entsprechende Menge Chlor beträgt auf Cadmiumchlorid berechnet 17.3 pCt. (gefunden 17.3 pCt.). Ein Theil des gebildeten, nur schwer löslichen Cadmiumchlorids war in Lösung geblieben.

569. A. Eibner: Mechanismus und Grenzen der Phtalonreaction.

[Mittheilung aus dem
organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

1. Mechanismus der Phtalonreaction.

Die beim Aufspalten des *asym.* Chinophthalons und seiner Homologen mit wässrigen Alkalien entstehenden Chinolyl-acetophenoncarbonsäuren treten ausserdem noch bei der Bildung der Ersteren und auch in den Chinophthalonschmelzen als Nebenproducte auf. Dieser Umstand und ihr leichter Uebergang in die *symm.* Chinophthalone berechtigen zu der Annahme, dass ihre Bildung nicht als Nebenreaction aufzufassen sei. Dass diese Säuren tatsächlich bei der Bildung der *symm.* Chinophthalone eine Rolle spielen, erhellt aus Folgendem: