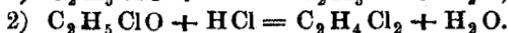
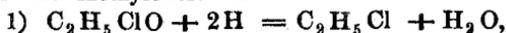
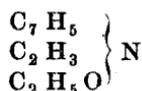


flusse eines Ueberschusses von Glycolchlorhydrin. Es bildet sich Aethylchlorür und Aethylenchlorür.



Die Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorwasserstoff erklärt sich durch den Umstand, daß zwei Moleküle Salzsäure, in Folge der Einführung der Vinylgruppe und des Oxäthyls in das Molekül, entstehen, welches nur ein HCl binden kann.

Die Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Salpetersäureverbindung der Base



krystallisiren. Ihre Lösung schmeckt sehr bitter, sie fluorescirt prächtig grün und ist ohne Einfluß auf den polarisirten Lichtstrahl.

32. Bernhard Tollens: Ueber die Siedepunkte der Allylverbindungen.

Im zweiten Hefte dieser Berichte habe ich den Siedepunkt des von mir dargestellten Allylbromürs*) als bei 70° liegend angegeben, und auf die unter den Siedepunkten der Allylverbindungen einerseits, und der Aethylverbindungen andererseits bestehenden Regelmäßigkeiten aufmerksam gemacht.

Diese Regelmäßigkeiten wären nach Hrn. Oppenheim noch auffallender, wenn man statt des von mir gefundenen Siedepunktes 70—73° annähme, auf diese Weise würde die Gleichheit der Differenz zwischen dem Chlorür und Bromür und dem Bromür und Jodür gewährt.

Hr. Oppenheim glaubt, daß der Siedepunkt meines Bromürs in Folge eines Gehalts an Isopropylbromür zu niedrig ausgefallen sei.

Diese Angaben verlangten eine nochmalige Prüfung meinerseits.

Ich habe den Siedepunkt des Allylbromürs**) mit großer Sorgfalt von Neuem bestimmt, und ihn völlig constant zwischen 70 und 71½° liegend gefunden bei 772,6^{mm} Druck, die vorige Angabe bezog sich auf 753,3^{mm}. Es ist also der Siedepunkt 70—71° bei 760^{mm}. Ein Gehalt von Isopropylbromür ist nicht denkbar, da der nach unserer Methode dargestellte Allylalkohol keinen Isopropylalkohol enthält, wie

*) Ich benutze diese Gelegenheit, eine kleine, in meiner Mittheilung (Compt. rend. und Zeitschr. f. Chem. 1869, p. 89) befindliche Notiz zu berichtigen. Dusart's Angabe, aus Brompropylen (nicht Allylbromür) Senföl erhalten zu haben, ist von Berthelot, sowie besonders von Linnemann widerlegt worden.

**) Die Temperaturen sind durch Vergleichung der Thermometer mit einem von Alvergnyat gefertigten, von mir geprüften Normal-Thermometer verificirt.

der nach der älteren Methode bereitete. Jedenfalls mußte ich ebenfalls beim Allylchlorür einen zu niedrigen Siedepunkt finden, ich habe deshalb aus Allylalkohol und Phosphorchlorür reines Allylchlorür bereitet (46,86% C und 6,67% H statt 47,06% C und 6,54% H) und dessen Siedepunkt nicht niedriger als die von Hrn. Oppenheim gefundene Zahl, sondern entschieden höher gefunden, nämlich bei 46—47½°, unter 772,5^{mm} Druck; ein aus Allylalkohol und H Cl erhaltenes Chlorür siedete ferner bei 45½—47°, unter 756,9^{mm}. Wie Oppenheim selbst angiebt, hat er sein Chlorür nicht absolut rein erhalten.

Wir haben also folgende Siedepunkte:

C ³ H ⁵ Cl	C ³ H ⁵ Br	C ³ H ⁵ J
46—47½ (24°)	70—71 (31°)	101—102° (nicht 103°);

merkwürdigerweise fallen diese Siedepunkte ganz mit denen der wahren Propylverbindungen zusammen.

C ³ H ⁷ Cl.	C ³ H ⁷ Br	C ³ H ⁷ J
44—48°	68—72	101,5
Schorlemmer.	Linnemann.	Linnemann.
	71—71,5	104,5
	Fittig.	Js. Pierre u. Puchot.

Es sind also für diese Verbindungen die besprochenen Differenzen sicher ungleich, derselbe findet sich für die Isopropyl-, Butyl-, Amyl-, Benzol-, Silicium- und viele andere sehr genau untersuchte Haloidverbindungen. Nur bei wenigen, z. B. den Methyl-, Aethyl-, Acetyl-Derivaten ist dies nicht der Fall, jedenfalls also ist die These von der allgemeinen Gleichheit der Differenzen nicht haltbar.

Beim Zusammenstellen der Siedepunkte der besprochenen Verbindungen sind mir andere Beziehungen aufgefallen, welche von vielen Beobachtern (besonders Kolbe und Kopp) besprochen, jedoch meines Wissens noch nicht so bestimmt formulirt worden sind; sie scheinen mir auf evidente Weise für die Richtigkeit einiger in der letzten Zeit aufgestellten Formeln zu sprechen.

Gestützt auf das chemische Verhalten des Butyl- und Amylalkohols speciell beim Oxydiren (Ann. Chem. Pharm., V. Suppl. 378), hat Erlenmeyer gezeigt, daß dieselben die Gruppe Isopropyl enthalten, also homolog nicht mit dem normalen, sondern mit dem Isopropylalkohol sind.

Zu denselben Schlüssen wird man durch Vergleichung der Siedepunkte derselben und ihrer Derivate, sowie derjenigen der entsprechenden Säuren geführt. Der Butyl- und Amylalkohol sieden um so viel tiefer, als die Theorie der homologen Reihen fordert (s. Kolbe), als die Differenz beträgt zwischen den Siedepunkten der correspondirenden Propyl- und Isopropylverbindungen. Die Regelmäßigkeit wird evident durch folgende Gruppierungen:

z. B.

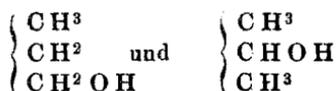
	$\text{C}^1\text{H}^3\text{Br}$		$\text{C}^1\text{H}^3\text{OH}$		
27.7°	13°		60°		
	$\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$		18°	$\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	
	40.7	Iso-	78°	Diff. 12°	
30.3°	$\text{C}^3\text{H}^7\text{Br}$	$\text{C}^3\text{H}^7\text{Br}$	20°	$\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$	$\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$ (Iso-)
	71°—10°—	61°	98°—12°—	86°	
		$\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$	28°	$\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$	22°
		89°		108	
		$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Br}$	30°	$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$	21°
	(Hagen)	119°		129°	(Pedler)
				$\text{C}^6\text{H}^{13}\text{OH}$	22°
				148—154°	

Dasselbe Raisonement läßt sich in Folge der neuen genauen Siedepunktsbestimmungen Landolt's (Zeitschr. f. Chem. 1868 p. 359) auch auf die fetten Säuren anwenden.

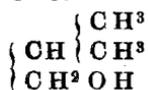
Wie Landolt bemerkt, ist zwischen Buttersäure und Baldriansäure bei Annahme der allgemeinen Differenz von 21—23° eine auffallend kleine Differenz

19°	Ameisensäure	100°	
21°	Essigsäure	119°	
22°	Propionsäure	140°	Diff. 10°
	Buttersäure	162°	Isobuttersäure 150—152°
			Baldriansäure 176°
			Capronsäure 198°
			25°
			23°

In der Reihe der Alkohole ist der Butylalkohol der erste, in der der Säuren die Baldriansäure die erste, welche durch Gährung oder Vegetation*) gebildet, die normale Structur verläßt. Dies sind die ersten Glieder der Reihen, welche auf diese Weise eine compactere Gestalt annehmen; denn es ist die Ausdehnung z. B. der Formeln:



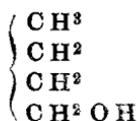
(norm. Propylalkohol und Isopropylalkohol) gleich, in



Gährungebutylalkohol

* Nach Stalman's Versuchen ist die Säure der Baldrianwurzel der künstlich erhaltenen jedenfalls sehr ähnlich.

sind jedoch die Kohlenstoffatome mehr in einander geschoben als in



norm. Butylalkohol

Dieselbe Betrachtung läßt sich für die Baldriansäure anstellen. Die Siedepunkte der höheren Glieder scheinen weitere Complicationen anzudeuten (s. Schorlemmer), doch wäre es verfrüht, weitere Schlüsse zu ziehen. Es scheint in der Natur eine Tendenz zu sein, die Atomgruppen möglichst compact, oder wenn ich den Ausdruck gebrauchen darf, abgerundet zu ordnen.

Wurtz' Laboratorium, Paris.

33. E. Meusel, aus London am 20. Februar 1869.

Die Sitzung der Royal Society vom 11. Februar brachte für Chemie nur zwei Arbeiten; die eine derselben über Organometalle von Wanklyn (ich sandte dieselbe bereits für den Druck des letzten Heftes ein), die andere mehr eine vorläufige Mittheilung von Frankland und Lockyer.

Den Erfolgen englischer Astronomen in der spectralanalytischen Erforschung der verschiedenen Himmelskörper hatte am 20. Oct. 1868 Lockyer die Entdeckung des Wasserstoffs in den Sonnenprotuberanzen hinzugefügt. Schon damals gab Lockyer eine Eigenthümlichkeit des beobachteten Spectrums an, er fand neben den bei C und F liegenden Wasserstofflinien noch eine zwischen D und E auftretende Linie.

Neuere Beobachtungen lehrten ihn, daß verschiedene Stellen der Protuberanzen die Linie bei F verschieden stark und verschieden breit erscheinen lassen. Gestützt auf Plücker's Untersuchungen, daß die Linie C beim Verdünnen des Wasserstoffs verschwindet, während die Linie F, wie die im Violet gelegene, sich verstärkt, beabsichtigen nun Frankland und Lockyer, aus der verschiedenartigen Stärke der Linie den in den Protuberanzen herrschenden Druck, wie auch deren Temperatur zu bestimmen. Sie hoffen, der bis jetzt nicht erklärten Linie nahe bei D, wie auch den beobachteten verschiedenartigen Färbungen der Protuberanzen Deutung geben zu können.

Von der Chemical Society habe ich leider nur wenig mitzuthellen. Es war nur Wanklyn's Arbeit eingelaufen, so daß sich die Gesellschaft schon früh vertagte. In der Discussion führte Chapman als anschließendes Factum für die Organometalle an, daß