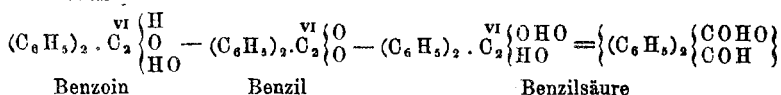


sich beim Erwärmen bei Luftabschluss mit weingeistigem Kali: Es geht ohne Bildung eines Nebenproducts durch Wasseraufnahme in Benzilsäure über.

Ueber die Structur einiger dieser Verbindungen haben wir uns schon früher ausgesprochen. Besonders hervorzuheben ist, daß die Bindung der beiden Toluolreste durch zwei Kohlenstoffatome des Methyls und nicht des Phenyls erfolgt. — Für das Benzoin, Benzil und die Benzilsäure halten wir die folgende Constitution für sehr wahrscheinlich:



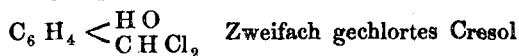
Doch unterlassen wir es, jetzt die Gründe für unsere Ansicht anzugeben, da wir noch mit der experimentellen Prüfung derselben beschäftigt sind.

Greifswald, den 30. März 1869.

54. L. Henry: Zur Geschichte des Salicylaldehyds.

(Aus einem Briefe an A. W. Hofmann.)

Aus dem Salicylalkohol $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{C H O} \end{array}$ in seiner doppelten Eigenschaft als Aldehyd und Phenol müssen sich folgende drei Chlor-derivate erhalten lassen:



Es ist mir gelungen, diese drei Verbindungen darzustellen, und zwar die ersten beiden durch die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf den Aldehyd selbst, die dritte durch Zersetzung der zweiten, des dreifach gechlorten Toluols $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{C H Cl}_2 \end{array}$ durch Wasser bei hoher Temperatur.

Fünffach Chlorphosphor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicylaldehyd ein. Bei Anwendung von gleichen Moleculen beider Körper, indem man den Aldehyd auf Phosphorchlorid tropfen läßt, erfolgt beträchtliche Erwärmung und starke Entwicklung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der Chlorphosphor verschwindet fast vollkommen und es bildet sich eine schwach gefärbte Flüssigkeit. Beim

Schütteln mit Wasser erwärmt sie sich und setzt sich in ein schweres dickes Oel um, welches beim Erkalten zu einer grau-grünen Krystallmasse erstarrt. In warmen Alkohol oder Aether gelöst, liefert diese Krystallmasse ein Oel — ohne Zweifel ein Phosphat —, aus dem sich durch Kochen mit Wasser in einem Destillirapparate Salicylaldehyd erhalten läßt und endlich das zweifach gechlorte Cresol im krystallinischen Zustande.

Dieses zweifach gechlorte Cresol, $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} HO \\ CH \end{smallmatrix} Cl_2$, krystallisirt aus Aether beim Verdampfen in ziemlich großen Prismen. Sie sind vollkommen weiß, hart und zerbrechlich, in kaltem Alkohol kaum löslich, dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff ungemein leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82° . Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth.

Fünffach Chlorphosphor bildet daraus dreifach gechlortes Toluol $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CH \end{smallmatrix} Cl_2$.

Um dieses zu erhalten, destillirt man bei eingesenktem Thermometer die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid im mäßigen Ueberschuß auf Salicylaldehyd erhaltene Flüssigkeit. Die Destillation beginnt erst bei ungefähr 150° und wird besonders lebhaft bei 290° bis 300° ; schon bei 240° schwärzt sich die Flüssigkeit in der Retorte. Gegen Ende der Destillation beobachtet man Aufblähen und Verkohlung. Das Product der Destillation ist farblos. Durch Fractioniren trennt man davon eine nicht unbedeutende Menge Phosphoroxychlorid, den Rest behandelt man mit Wasser und Natriumcarbonat, und erhält so das dreifach gechlorte Toluol $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CH \end{smallmatrix} Cl_2$.

Das dreifach gechlorte Toluol bildet eine ölige farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist und einen scharfen brennenden Geschmack und einen starken Geruch besitzt. Ihr spec. Gewicht ist bei 9° 1,4. Ihr Siedepunkt liegt bei $227\text{--}230^\circ$. Wasser zersetzt sie sehr leicht, im feuchten Zustande wird sie schon nach kurzer Zeit sauer. Einige Zeit mit Wasser auf 170° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, setzt sie sich in gechlorten Salicylaldehyd $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ CH \end{smallmatrix} O$ um.

Dieser gechlorte Salicylaldehyd stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die dichter als Wasser ist und einen stechenden Geschmack und Geruch besitzt. Sie verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit und oxydirt sich schnell an der Luft. Sie siedet bei 210° .

Der gechlorte Salicylaldehyd sowohl als auch das dreifach gechlorte Toluol geben bei Oxydation mit Chromsäure gechlorte Salicylsäure (bei 137° schmelzend). Es sind also Isomere der von Beilstein

aus dem Toluol erhaltenen Körper, die bekanntlich bei der Oxydation Paraoxybenzoesäure liefern.

Die oben beschriebenen Körper geben auch leicht nitrirte Derivate. Ohne Gasentwicklung lösen sie sich in rauchender Salpetersäure und Wasser fällt dann die Nitroproducte im festen Zustande. Alle diese Producte sind analysirt, doch behalte ich mir vor, die analytischen Resultate, sowie eine detaillirte Beschreibung dieser Körper in einer späteren Mittheilung zu geben.

Löwen, April 1869.

55. Aug. Horstmann: Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

Bei der Verdampfung des Salmiaks fallen drei Vorgänge zusammen, welche bei anderen Körpern meist bei drei verschiedenen Temperaturen auf einander folgen: der Uebergang aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und eine Zerlegung des chemischen Moleküls. Ich habe es versucht, die Frage zu entscheiden, ob trotz dieser abnormen Umstände die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Drucke abhängig ist, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten.

Meine Beobachtungen, welche, soweit ihre Genauigkeit reicht diese Frage bejahend beantwortet haben, sind in folgender Weise angestellt.

Ein Rohr von schwerschmelzbarem Glas, 30—40 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit, am hinteren Ende zugeschmolzen, lag bis zur Hälfte in einem Verbrennungsofen. Das vordere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kork luftdicht verschlossen. Ein Thermometer ragte durch die eine der Durchbohrungen in das Rohr hinein, so weit, daß das ziemlich kleine Gefäß desselben noch 4—5 Cent. von der vorderen Wand des Ofens entfernt war. Zwei enge Glasröhren gingen durch die andern Durchbohrungen und verbanden das Innere des Apparates mit einer Luftpumpe und einem Manometer.

Das Verbrennungsrohr wurde, um eine Versuchsreihe anzustellen, mit Salmiakstücken gefüllt, soweit es im Ofen lag, verschlossen, vollständig ausgepumpt und stark erhitzt, um eine möglichst große Menge Dampf zu erzeugen.

Das Thermometer wurde von dem sich condensirenden Dampfe erhitzt. Der Stand desselben wurde gleichzeitig mit dem des Manometer's abgelesen, sobald er einige Minuten möglichst constant geblieben. Der Druck konnte dann durch Einlassen von Luft successive