

gewisse Menge gewöhnlichen Cyanbromids bleibt selbst bei länger fortgesetzter Digestion unverändert.

Man erhält ein viel reineres und leichter zu handhabendes Product, wenn man das Cyanbromid in Gegenwart von absolutem Aether der Digestion unterwirft. So wird ein vollkommen amorphes weißes Pulver erhalten, unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Sein Schmelzpunkt liegt über 300° , sein Siedepunkt noch höher. Es scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig zu sein, an eine Gasvolumgewichtsbestimmung war daher nicht zu denken.

Dafs der Körper noch die Zusammensetzung des Cyanbromids besitzt, ergibt sich aus der Analyse:

0.3852 Grm. Substanz gaben 0.678 Grm. Bromsilber = 74.89 pCt. Brom.

Das Cyanbromid enthält 75.47 pCt. Brom.

Dafs demselben höchst wahrscheinlich die der Zusammensetzung des festen Chlorcyans entsprechende Formel



zukomme, erschliesse ich aus der Leichtigkeit mit welcher das polymere Cyanbromid in Cyanursäure übergeht. Diese Umwandlung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Erhitzt man es in zugeschmolzener Röhre mit Wasser auf 100° , so krystallisirt bei Erkalten aus der Bromwasserstoff enthaltenden Lösung reine Cyanursäure.

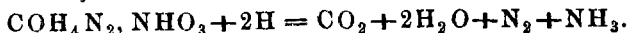
Correspondenzen.

62. Ch. Friedel, aus Paris am 15. April 1869.

In der Sitzung der Société chimique vom 2. April machten die Herren Chancel und Ladenburg Mittheilungen, der erstere in Bezug auf den Gährungspropylalkohol, der andere über das Kohlenoxysulfid. Da die Arbeiten dieser beiden Gelehrten schon gedruckt sind, so nehme ich hier von ihrer Wiederholung Abstand.

Hr. G. Boucharlat giebt Beiträge zur Geschichte des Harnstoffs. Als er die Einwirkung des Carbonylchlorids auf Ammoniak im Grofsen wiederholte, hat er constatirt, dafs sich Harnstoff in sehr grofser Menge bildet und nicht nur das Product einer secundären Reaction ist. Er hat gefunden, dafs sich gleichzeitig eine im Wasser unlösliche Masse bildet, aus der man mit Alkohol einen Körper von der Zusammensetzung des Melamins $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ausziehen kann und dann einen anderen in Wasser sehr schwer löslichen Körper, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften der Melanursäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$

hat. Es scheint, daß sich außerdem noch andere Cyan-Amid-Verbindungen bilden. Wenn man den salpetersauren Harnstoff mit nasgirendem Wasserstoff behandelt (Zink und Salzsäure), so entwickelt sich ein Gas, das aus einem Gemisch von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure besteht, ohne irgend eine Spur Kohlenoxyd. Kohlensäure und Stickstoff sind zu gleichen Volumen darin enthalten. Der nasgirende Wasserstoff führt die Salpetersäure in salpetrige Säure über und diese oxydirt den Harnstoff.



Die Reaction ist so glatt und leicht, daß sie zur Bestimmung des Harnstoffs dienen kann, indem man die Kohlensäure in passenden, vorher gewogenen Apparaten absorbiren läßt.

Hr. Bouchardat hat außerdem eine krystallisirte Verbindung des Harnstoffs mit Essigsäure beschrieben, welche sich beim Vermischen von krystallisirtem Harnstoff und käuflicher krystallisirter Essigsäure bildet. Die Formel ist



Hr. A. Gautier hat der Gesellschaft Untersuchungen über die Hydrate der Cyanwasserstoffsäure vorgetragen. Man weiß, daß die Hrn. Bussy und Buignet, nachdem sie zunächst auf Grund der beobachteten Volumveränderungen von Gemischen von Wasser und Cyanwasserstoffsäure in verschiedenen Verhältnissen angenommen, daß Hydrate in bestimmten Verhältnissen existiren, diese Ansicht aufgegeben haben, weil sie gefunden hatten, daß der Brechungsexponent der Säure des fractionirten Gemisches immer das Mittel der Brechungsexponenten der flüssigen Gemische ist. Dieser negative Grund hat nach den Untersuchungen des Hrn. Landolt keinen Werth mehr und Hr. Gautier hat auf einem anderen Wege zu einer Lösung zu kommen gesucht. Er hat die Schmelzpunkte der verschiedenen Gemische studirt und dabei gefunden, daß eines Theils der niedrigste Schmelzpunkt ($-22^\circ \text{C}.$) einem Gemisch von einem Mol. CHN mit einem Mol. H_2O entspricht, und daß anderen Theils beim theilweisen Schmelzen eines Gemisches, Abgießen des geschmolzenen und neuer Bestimmung des Schmelzpunktes des zurückgebliebenen Restes man sich allmählig diesem Schmelzpunkte von $-22^\circ \text{C}.$ und der Zusammensetzung $\text{CHN} + \text{H}_2\text{O}$ nähert. Er nimmt auf Grund dieser Thatsachen die Existenz dreier unbeständiger Verbindungen von Cyanwasserstoffsäure und Wasser an.

Hr. Friedel hat in seinem und Hrn. Ladenburg's Namen neue Untersuchungen über das Siliciumhexajodür und dessen Derivate mitgetheilt. Dieser durch Einwirkung von Silber auf das Tetrajodürsilicium bei $280-300^\circ$ erhaltene Körper ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kann in hübschen farblosen Krystallen erhalten werden.

Sie bilden Rhomboeder mit Grundflächen oder hexagonale Prismen und sind nach einer Richtung doppelbrechend.

Diese Krystalle schmelzen bei 250⁰ im leeren Raume, aber unter theilweiser Zersetzung. Bei noch höherer Temperatur sublimiren sie zum Theil, geben aber eine große Menge Tetraiodür und hinterlassen einen rothbraunen Rückstand.

Beim Zersetzen des Hexajodürs mit Eiswasser liefert es ein schön weißes Pulver, das, bei 100⁰ getrocknet, sich mit Erglühen und mit einer kleinen Explosion fast ohne Gewichtsverlust in Kieselsäure umwandelt. Salpetersäure bewirkt Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Kieselsäure. Nach den Bestimmungen und nach der Menge des entwickelten Wasserstoffs beim Behandeln mit Kali ist dieser Körper für das Silicium das, was die Oxalsäure für den Kohlenstoff ist.



Man kann ihn also Siliciumoxalsäure nennen.

Hr. Würtz theilte der Sociéte den Verlauf der schon vor langer Zeit unternommenen Versuche über die Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids mit. Nachdem er eine Reihe von Dichtebestimmungen bei sehr niedriger Temperatur und mit wechselnden Luftvolumen nach der Methode von Dumas vorgenommen, hat er Zahlen gefunden, die sich merkwürdiger Weise der normalen Dichte ($\text{PCl}_5 = 2 \text{ vol.}$) nähern: 7,2. Verminderung des Druckes wirkt ebenso wie Erhöhung der Temperatur, nur schwächer dissociirend.

Die Montagsitzung der Academie vom 5. April bot nur zwei Arbeiten der HH. Berthelot und Schützenberger. In der ersteren hat Hr. Berthelot den Einfluss des Druckes auf die Zerlegung des Acetylen oder eines Gemisches von Acetylen und Wasserstoff studirt. Er hat dabei eine Discontinuität der Erscheinung beobachtet, wie sie Hr. Bunsen schon vor langer Zeit bei der eudiometrischen Verbrennung von brennbaren Gasen beschrieben hat. Aus diesem wichtigen Factum gehen mit Gewißheit die folgenden Zahlen hervor, in welchem einander gegenüber sich auf der einen Seite der Druck in Centimetern und auf der andern das Verhältniß auf Hundert bezogen von der Menge Acetylen, welche der Zersetzung widersteht, befindet:

Druck.	Acetylen im Rückstand.
346 ^{mm}	11.9
76	12.0
42	12.0
8,41	11.9
0,32	6.5
0,23	3.5
0,18	3.1
0,10	3.1

In der zweiten Abhandlung hat Hr. Schützenberger der Academie Untersuchungen in Betreff der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Kohlenhydrate (Cellulose, Stärke, Glycogène, Inulin, Dextrin, Zucker) mitgetheilt.

Das Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf diese Körper und giebt acetylrte Verbindungen und Essigsäurehydrat. In der Meinung, daß diese Reaction zur Bestimmung der Werthigkeit dieser vielatomigen Alkohole dienen könnte, hat er die Zusammensetzung dieser Derivate studirt, und bis zur Sättigungsgrenze zu gelangen gesucht.

Die Reaction wurde meist in einem offenen Gefäße bei der Temperatur des siedenden Anhydrids ausgeführt.

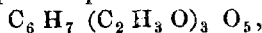
Zur Erreichung der höchsten Sättigungsstufe wurde bei 180° mit einem großen Ueberschufs von Anhydrid und in einem geschlossenen Gefäße gearbeitet, während man diese Temperatur 24 Stunden lang erhielt.

Die Cellulose giebt ein festes, weiches, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in krystallisirter Essigsäure lösliches Derivat. Es wird durch Alkalien sehr leicht verseift, indem es in Essigsäure und Cellulose übergeführt wird. Es ist triacetylrte Cellulose



Wenn Stärke und Glycogène mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt werden, so blähen sie sich auf, ohne sich zu lösen.

Die mit Wasser gewaschene Masse ist weiß, amorph, in Wasser, Alkohol, Aether und selbst Essigsäure unlöslich. Sie wird durch Jod nicht gebläut, Alkalien verseifen sie, indem sie Stärke resp. Glycogène regeneriren. Der Körper entspricht der Formel



Triacetyl von Stärke und Glycogène.

Wenn man Stärke mit Essigsäureanhydrid statt auf 150° bis auf 160° erhitzt, so bläht sich die Masse auf und löst sich zu einem dicken Syrup, der in Wasser gegossen, sich in weißen, amorphem, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Essigsäure aber löslichen Flocken abscheidet. Alkalien verseifen den Körper unter Erzeugung von Dextrin. Er repräsentirt demnach das Triacetyl dextrin, das mit dem aus Dextrin und Essigsäureanhydrid erhaltenen gleich ist.

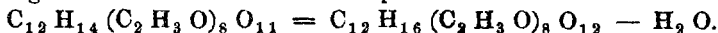
Das Inulin hat eine triacetylrte Verbindung gegeben, die in Wasser löslich ist, bitter schmeckt, fest ist und bei 100° zu einer weißlichen, durchscheinenden Masse schmilzt.

Bei allmäliger Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glucose erhält man

1) ein in reinem Wasser lösliches und sogar zerfließliches Derivat. Es ist amorph, schmeckt sehr bitter und ist Diacetylglucose;

2) ein in reinem Wasser wenig lösliches Derivat von bitterem Geschmack, die Triacetylglucose darstellend;

3) endlich beim Erhitzen dieses letzten Productes mit einem großen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid während 24 Stunden auf 180° erhält man ein Product, das selbst in mit Essigsäure angesäuertem Wasser unlöslich ist. Es besteht aus 2 Molekülen Tetraacetylglucose weniger 1 Molekül Wasser und entspricht der Formel



Der Rohr-Zucker giebt analoge Derivate und die Sättigungsgrenze unterscheidet sich in nichts von der, die bei der Glucose erhalten wurde.

Die Laktose hat ein Derivat gegeben, das obiger Formel entspricht. Es ist aus der Essigsäurelösung in Form weißer Flocken fällbar.

63. E. Meusel, aus London am 3. und 10. April.

Anschließend an seine früheren schönen Arbeiten über Kohlenwasserstoffe legte Schorlemmer der Royal Soc. am 1. April seine Resultate über Propylwasserstoff und Derivate desselben vor.

Ich verdanke der Güte des Hrn. Schorlemmer nachstehenden kurzen Auszug.

Wirkt Chlor auf Propylwasserstoff, so bildet sich immer als erstes Substitutionsproduct das primäre Propylchlorid, dasselbe siedet gegen 44°. Durch Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat wird das Chlorid in Propylacetat verwandelt und aus diesem Aether wird durch Verseifen mit Kalilauge der primäre Alkohol erhalten, welcher über 90° siedet. Mit Chromsäure oxydirt liefert derselbe nur Propionsäure, welche durch Analysen des schön krystallisirten Silbersalzes nachgewiesen wurde.

Das zweite Product der Einwirkung von Chlor auf Propan (C_3H_8) ist Propylendichlorid. $C_3H_6Cl_2$, dasselbe siedet bei 94—99°. Mit Eisessig und Kaliumacetat wurde daraus ein hochsiedendes Acetat erhalten, welches durch Kochen mit Kalilauge Propylglycol lieferte.

Die Constitution dieses Glycols wurde dadurch ermittelt, daß dasselbe mit Chromsäure oxydirt wurde. Die Oxydationsproducte bestanden aus Kohlensäure und Essigsäure; sie bewiesen, daß dem Dichlorid die Structur $CH_3-CHCl-CH_2Cl$ zukommt.

Das zu den Versuchen verwandte Propan war durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isopropyljodür erhalten worden.

Es ergiebt sich also aus diesen Versuchen eine allgemeine Methode, secundäre Verbindungen in primäre überzuführen.

Für wichtiger, ja von der größten Bedeutung für die Theorie der Substitution hält Schorlemmer das Ergebnis, daß als zweites Substitutionsproduct Propylendichlorid auftritt, während Aethan unter diesen Umständen Aethylidenchlorid giebt. (CH_3-CHCl_2 .)