

essigsäurem Baryum. Das Destillat enthält: Aceton, Toluol, Phenylacetone, Diphenylacetone und brenzliche Oele. Man isolirt das Phenylacetone durch fractionirte Destillation, indem man alles was zwischen 200—230° C. übergeht, für sich sammelt.

Reines Phenylacetone ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 215° unzersetzt destillirt und das spec. Gew. 1,010 bei 3° C. hat.

Der Körper verbindet sich ganz leicht mit saurem schwefligsaurem Natrium; die letztgenannte Verbindung kann man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol reinigen.

Mit Phosphorchlorid behandelt und nachher mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, verwaandelt es sich in einen Körper, welcher ein Kohlenwasserstoff zu sein scheint, aber keine Verbindung weder mit ammoniakalischem Kupferchlorür noch mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt.

Ich werde in Kurzem einige weitere Erfahrungen über diesen Gegenstand mittheilen und setze die Untersuchungen der soeben genannten Ketone fort.

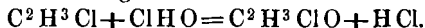
Löwen, Laboratorium des Hrn. Prof. L. Henry, im Februar 1870.

Correspondenzen.

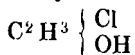
61. V. von Richter, aus St. Petersburg am 28. Februar 1870.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 5/17. Februar.

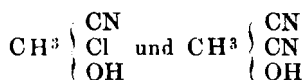
Aus Kasan war eine Mittheilung von Hrn. Glinsky eingegangen. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorvinyl hatte Hr. Glinsky gechlortes Aldehyd und Chloressigsäure erhalten (Zeitschrift f. Chem. III, 677). Vermittelst KCN hatte er Cyanaldehyd, Cyanessigsäure und Malonsäure dargestellt (Zeitschr. IV, 618). Es wurde daraus geschlossen, dass die Reaction zwischen Chlorvinyl und ClHO nach der Gleichung stattfindet:



Dieses Chloraldehyd giebt mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung, aus welcher es als dickes Oel abgeschieden wird. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass bei obiger Reaction neben Chloraldehyd ein volles Additionsprodukt



entsteht, welches mit den Wasserdämpfen nach dem ersteren überdestillirt. Dasselbe reagirt sehr leicht mit Cyankalium, wobei zwei Cyanprodukte



entstehen, die sich jedoch nur schwer durch Destillation trennen lassen. Das Gemenge bildet ein dickes, im Wasser unlösliches Oel von angenehmem Geruch, welches nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Die erste Cyanverbindung, von H. Glinsky Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins genannt, löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chlormilchsäure. Die Chlormilchsäure ist krystallinisch, ohne an der Luft zu zerfließen; löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 81°. Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung in dünnen Blättchen. Das Zinksalz $(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zink gewonnen, krystallisirt in vierseitigen Tafeln, die an der Luft verwittern. Beim Erhitzen auf 190° entwickelt sich Aldehyd. Das Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{Ag}$ bildet glänzende Nadeln, die an der Luft sich schwärzen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Aldehyd und Kohlensäure.

Hr. Schtscherbakoff in Kasan hatte eine Arbeit über das Glycogen eingesandt. Tichanowitsch hat früher nachgewiesen, dass nach verschiedenen Nahrungsmitteln verschiedene Modificationen des Glycogens erhalten werden. Hr. Schtscherbakoff untersuchte Glycogen, welches sich nach gemischter Nahrung in der Leber von Hunden ausgeschieden. Das Glycogen wurde mit verdünnter Schwefelsäure (10 Tropfen H^2SO^4 auf 1 Liter Wasser) gekocht und aus der Lösung durch Alkohol und Aether vier Portionen gewonnen. Durch fractionirte Fällung mit Alkohol und Aether gelang es, aus diesen Portionen 4 verschiedene Glycogene (A, B, C, D) abzuscheiden, die sich durch ihr constantes Drehungsvermögen und durch die Reactionen mit Jod und Fehling'scher Kupferlösung unterscheiden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt der Körper D nur Glycose, der Körper C zerfällt in den Körper D und Glycose, der Körper B in C und Glycose, endlich der Körper A in B und Glycose. Aus einem solchen allmäligen Zerfallen in immer einfachere Körper schliesst Hr. Schtscherbakoff, dass das Glycogen, wenn seine empirische Formel $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ ist, zum Mindesten die Molekularformel $\text{C}^{30}\text{H}^{50}\text{O}^{25}$ habe.

Die HH. Engelhardt und Latschinow haben die vergleichende Untersuchung der verschiedenen Chlornitrobenzole fortgesetzt. Das Chlornitrobenzol aus Orthonitrophenol vermitteltst PCl^5 gewonnen, ist identisch mit dem α - $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{Cl}$ von Jungfleisch. Das Chlornitrophenol aus dem flüchtigen Nitrophenol ist dem Anschein nach identisch mit dem β -Chlornitrophenol von Jungfleisch. In diesen Chlornitrophenolen, wie auch in dem Dichlornitrobenzol $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)\text{Cl}^2$ (nach Jungfleisch dargestellt) hat das Chlor den gewöhnlichen Charak-

ter: es wird beim Kochen mit Sodalösung nicht angegriffen. Das Chlordinitrophenol dagegen aus Dinitrophenol (identisch mit dem $\alpha\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ von Jungfleisch) giebt beim Kochen mit Soda Dinitrophenol. Mit Ammoniak erhält man einen in Blättchen krystallisirenden Körper, der wahrscheinlich Dinitroanilin ist. Es ist demnach die Passivität des Chlors in den Benzolverbindungen keine unbedingte.

Hr. N. Socoloff theilte mit, dass er durch Einwirkung von PCl_5 auf Phenol zwei Chlorbenzole erhalten habe, die er durch fractionirte Destillation unter besonderen Bedingungen abgeschieden. Das eine siedet bei 136° und giebt ausschliesslich ein festes Nitroprodukt, welches durch Reduktion in das Chloranilin von Hofmann übergeführt wird. Das andere Chlorbenzol siedet höher (der Siedepunkt wurde nicht genau festgestellt) und giebt ausschliesslich ein flüssiges Nitroprodukt. Das daraus dargestellte Chloranilin hat nur geringe basische Eigenschaften. Es ist schon früher von Herrn S. beschrieben worden. Ausserdem will Hr. Socoloff durch Chloriren von Benzol in Gegenwart von Jod ein anderes Chlorbenzol (ein drittes!) erhalten haben, als beim direkten Chloriren.

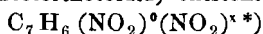
Diese so wichtigen Angaben von Hrn. Socoloff riefen eine lebhaftige Controverse hervor. Es wurde von vielen Seiten bemerkt, dass Angaben, die so wesentlich die Grundlagen der heutigen Theorie betreffen, und viele Untersuchungen über die Benzolkörper ganz illusorisch machen würden, durch die positivsten Beweise jedem möglichen Zweifel entzogen werden müssten; dass eine baldige ausführliche Publication dieser Beobachtungen geboten wäre, um andern Chemikern die Möglichkeit zu geben, dieselben zu bestätigen oder zu widerlegen.

Hr. A. Troitzky versucht die Frage über die Zusammengesetztheit der Elemente geometrisch zu lösen. Stellt man sich die Materie in eine Reihe von Kugeln gesondert vor, mit den Radien 1, 2, 3, 4, 5, so wird das Volumen dieser Kugeln durch die Zahlen 1, 7, 19, 37, 61, 91, 127 ausgedrückt. Wenn nun diese Kugeln auf das Volumen der Kugel 1 contrahirt sind, so wird das Gewicht gleicher Volume durch die angegebenen Zahlen ausgedrückt. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den Atomgewichten der Haloide $\text{F}=19$, $\text{Cl}=35,5$, $\text{J}=127$ ergibt, dass dieselben entweder zusammenfallen oder sehr nahe stehen. In der Abweichung der Atomzahl des Broms (entstanden aus der Summe $19+61=80$) sieht Herr Troitzky ein Anzeichen, dass das Brom eine complicirtere Condensation vorstelle als die übrigen Haloide.

Hr. R. Lenz hat im Bulletin der St. Petersburger Academie eine ausführliche Abhandlung über das galvanisch gefällte Eisen veröffentlicht, aus welcher ich Ihnen einige chemische Data referire. Die galvanische Fällung des Eisens geschieht nach der Methode von

Klein, durch schwache Ströme in gemischter Lösung von Eisenvitriol und schwefelsaurer Magnesia; zur Neutralisation der Lösung dient kohlensaure Magnesia. Das gefällte Eisen zeigt ein feinkörniges Gefüge ohne Krystallisation, ist von hellgrüner Farbe sehr brüchig und besitzt die Härte 5,5. Das ausgeglühte Eisen besitzt die Härte 4,5 und ist sehr zähe. Das ungeglühte Eisen enthält Gase: Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und vorzüglich Wasserstoff. Das Volum der absorbirten Gase schwankt in weiten Grenzen; bei einzelnen Versuchen betrug es 180 Volumina des Eisens. Der Wasserstoff bildet davon 50—70 pCt. Vorzüglich findet die Absorption in den ersten sich bildenden Schichten des Eisens statt. Die Gasausscheidung beim Erwärmen findet schon unter 100° statt, ist am reichlichsten bei 600° und vollendet sich bei gegen 1000°. Das nicht geglühte Eisen verändert sich in der Luft äusserst wenig; das ausgeglühte dagegen rostet sehr leicht an der Luft. In ausgekochtem Wasser oxydirt es sich rasch, theils auf Kosten des Sauerstoffs in demselben, theils indem es das Wasser zerlegt und den freiwerdenden Wasserstoff ganz oder theilweise absorbiert.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben ihre Untersuchungen über die isomeren Toluolderivate fortgesetzt. Durch Nitriren von Orthonitrotoluol (aus Acetorthotoluol) entsteht Dinitrotoluol



Es krystallisirt in langen gelben Nadeln und schmilzt bei 60,5°. Die Löslichkeit in CS² ist dieselbe wie diejenige des gewöhnlichen Dinitrotoluols.

Trinitrotoluol C⁷H⁵(NO²)³ aus Metanitrotoluol krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 82° schmelzen. 1000 Theile CS² lösen bei 17° 3,86 Theile.

Trinitrotoluol aus Orthonitrotoluol krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kleinen flachen Nadeln, die bei 77—80° schmelzen. 1000 Th. CS² lösen davon bei 17° 2,36 Theile.

Orthonitroparajodtoluol C⁷H⁶(NO²)_oJ_p durch HJ aus Paradiazo-orthonitrotoluol (aus Orthonitro-paratoluol) bildet gelbliche flache Nadeln, die bei 55—56° schmelzen und safranartig riechen.

Metanitroparabromtoluol C⁷H⁶(NO²)_mBr_p aus Metanitroparatoluol vermittelt des Diazoperbromids gewonnen, krystallisirt aus schwachem Alkohol in gelblichen flachen Nadeln, die bei 45—46° schmelzen. Orthonitro-parabromtoluol C⁷H⁶(NO²)_oBr_p aus Orthonitroparatoluol, vermittelt des Diazoperbromids, krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 33—34° schmelzen.

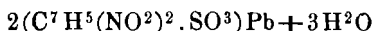
Das Dinitrotoluol C⁷H⁵(NO²)_o(NO²)_x(NH²)_p entstanden durch

*) Die Buchstaben an den Formeln bezeichnen die Stellung der Elemente und Gruppen im Benzolkern, o = ortho, p = para, m = meta, x = unbekannt.

Zersetzung von Dinitroacetoluid mit alkoholischer Kalilösung, bildet orangengelbe flache Nadeln, schmilzt bei 160° und ist schwer löslich in CS^2 .

Nitrometaacetoluidin $C^7H^6(NO^2)(NH.C^2H^3O)_m$ durch Nitriren von Acetmetatoluid, bildet kleine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 196° schmelzen.

Das Bleisalz der Dinitrotoluolsulfosäure



durch Nitriren der Toluolsulfosäure erhalten, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Hr. Heyneman hat aus Metanitroparatoluidin Metaparaoidnitrotoluol dargestellt $C^7H^6(NO^2)_mJ_p$. Es ist in Alkohol-Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schmilzt bei $60,5^{\circ}$ und siedet bei 285° unter Zersetzung. Mit Wasserdämpfen destillirt es über. Durch Reduction giebt es Paraoidmetatoluidin, welches aus schwachem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, bei $48 - 49^{\circ}$ schmilzt und bei 273° unter Zersetzung siedet. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Blättchen. 1000 Th. Wasser lösen davon bei 16° 9,56 Theile.

Die HH. Wroblewsky und Pirogoff haben aus Dichlortoluol flüssiges Dichlornitrotoluol erhalten, das bei 274° siedet; 4 sp.G. = 1,455 bei 17° . Durch Reduction giebt es festes Dichlortoluidin, das bei 88° schmilzt und bei 259° siedet.

Die HH. Wroblewsky und Kurbatoff haben durch Nitriren von festem Bromtoluol (para) zwei Nitrobromtoluole, ein festes und ein flüssiges, erhalten. Das feste, welches die Hauptmasse bildet, ist Parabrom-metanitrotoluol $C^7H^6Br_p(NO^2)_m$. Es schmilzt bei 43° , siedet bei $256 - 257^{\circ}$, und giebt bei der Reduction flüssiges Bromtoluidin das bei -2° krystallisirt. Das flüssige Bromnitrotoluol siedet bei $255 - 256^{\circ}$, hat das sp. Gewicht 1,631 bei 18° und erstarrt nicht bei -20° . Durch Reduction giebt es festes Bromtoluidin, das bei 67° schmilzt. Die Salze beider Bromtoluidine unterscheiden sich durch verschiedene Löslichkeit; demnach ist das Orthotoluidin von Körner ein Gemenge zweier Toluidine, in welchem Metatoluidin vorherrscht.

62. A. Lieben, aus Turin, 24. Februar.

Herr A. Cossa (Udine) hat in den „Atti dell' Istituto Veneto, Ser. III, V. 1 S.“ Untersuchungen über die Einwirkung des Aluminiums auf die Lösungen verschiedener Metallsalze veröffentlicht.

Das Aluminium schlägt Silber in Dendritform aus dem Nitrat nieder, doch beginnt die Fällung erst nach 6 St. Aus der ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber wird das Silber durch Aluminium sogleich und zwar als krystallinisches Pulver gefällt. Auch aus der