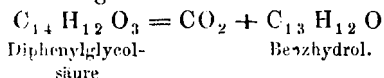
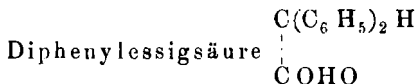


6H<sub>2</sub>O dargestellt, welches leicht lösliche, weisse Krystallkrusten bildet. Bei der Destillation zerlegt es sich in Kohlensäure und Benzhydrol:



Dass die Diphenylglycolsäure mit oxydierenden Substanzen Benzophenon, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O, liefert, habe ich früher schon angeführt. Dieselbe Verbindung tritt auch bei der Destillation des Silbersalzes auf.



entsteht aus der Diphenylglycolsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Es ist eine bei 146° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Säure, die sich weder beim Erhitzen, noch mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt, sondern beim Erwärmen mit dieser eine grüngelbe Lösung giebt.

Das Bariumsalz (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba, 2H<sub>2</sub>O und Silbersalz, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>AgO<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O wurden in guten Krystallen erhalten. — Das diphenyllessigsäure Barium giebt bei der Destillation mit wenig Natronkalk Diphenylsumpfgas, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, bei 26,4° schmelzende klinorhombische Prismen, die sehr angenehm nach Orangen riechen.

Von Chromsäure wird die Diphenyllessigsäure sehr langsam zu Kohlensäure, Wasser und Benzophenon oxydirt.

Der Versuch, aus der Diphenylglycolsäure mit Phosphorsäureanhydrid ihr Anhydrid, das Benzil, zu erhalten, gab in so weit kein ganz befriedigendes Resultat, als nur ein Oel und nicht Krystalle von Benzil gewonnen wurden. Da aber dieses Oel beim Erhitzen mit Wasser und mit weingeistigem Kali in Diphenylglycolsäure überging, so glaube ich es doch für wesentlich aus Benzil bestehend ansehen zu dürfen, dessen Krystallisation durch Verunreinigungen verhindert wurde; das Gleiche habe ich sehr oft an nicht ganz reinem Benzil beobachtet.

Das Benzil liefert bei der Destillation mit Natronkalk neben Benzol auch reichliche Mengen von Benzophenon. — Mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat auf 120° erhitzt wird das Benzil in Benzoin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> und Toluylenoxyd C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O übergeführt.

## Correspondenzen.

123. C. Friedel, aus Paris am 13. April.\*)

In der Sitzung der Akademie am 28. März legte Hr. Berthelot eine Abhandlung über Trichlorhydrin und dessen Isomere vor. Der Verfasser hat damit angefangen, einen Weg zu suchen, der auf

\*) In Correctur verspätet.

leichte Weise gestattet vom Trichlorhydrin zum Glycerin zu gelangen; nachdem er dies mit den Alkalien und bei Anwendung von Silberoxyd u. s. w. mit geringem Erfolg versucht hatte, kam er zu dem Ergebniss, dass Wasser allein gute Resultate liefere. Wenn man Trichlorhydrin während 25 bis 30 Stunden mit seinem zwanzigfachen Gewicht an Wasser bis auf 160° erhitzt, so wird ein grosser Theil davon in Glycerin verwandelt. Ein Theil verwandelt sich stets in Polyglycerin-Chlorhydrine. Trichlorhydrin siedet bei 155°; kaustisches Kali verwandelt es in Epidichlorhydrin ( $C_3H_4Cl_2$ ), das bei 101° siedet; letzteres bildet mit Chlor ein flüssiges, bei 164° siedendes Chlorür  $C_3H_4Cl_4$ .

Hr. Berthelot ging darauf zu einem Vergleich zwischen dem Trichlorhydrin und verschiedenen Verbindungen gleicher Zusammensetzung über, welche von mehreren Chemikern als identisch mit jenem angesehen worden sind.

Er hat den sich von Aceton ableitenden Körper  $C_3H_5Cl$  mit Chlor verbunden; er erhielt so eine Verbindung  $C_3H_5Cl_3$ , welche zwischen 140 und 150° und eine andere  $C_3H_4Cl_4$ , die zwischen 161 und 166° siedete. Keine von beiden gab Glycerin.

Die Chlorderivate des Propylens bilden noch eine isomere Reihe, deren Glieder alle ungefähr um 30° höher siedend als die entsprechenden Glieder der Acetonreihe.

Das Isopropyljodür gab, mit Chlor behandelt, einen dreifach gechlorten, zwischen 150 und 160° siedenden Körper  $C_3H_5Cl_3$  und einen krystallisirenden Körper  $C_3H_4Cl_4$ , der zwischen 180 und 190° siedet; der letztere schmilzt bei 145°, seine Dichtigkeit beträgt 1,55.

Auch hier wurde beim Erhitzen des dreifach gechlorten Körpers mit Wasser kein Glycerin erhalten.

Endlich haben auch die gechlorten Derivate des Propylhydrürs (dargestellt durch Behandlung von Cyanäthyl mit JH), nämlich  $C_3H_5Cl_3$  das zwischen 150 und 160° siedet und das durch Chlorirung von  $C_3H_6Cl_2$  (das bei ungefähr 100° siedet) erhaltene Product, keine merklichen Mengen von Glycerin gegeben. Die Reaction ist freilich für die zwei letztgerannten Körper nur sehr im Kleinen ausgeführt worden.

Kurz, Trichlorhydrin ist bisher nur aus Verbindungen erhalten worden, die sich vom Glycerin ableiten und Hr. Berthelot betrachtet folgende fünf Reihen als isomer:

- 1) Chlorderivate des Propylhydrürs
- 2) Chlorderivate des Isopropylchlorürs
- 3) Chlorderivate des Propylchlorürs
- 4) Derivate des Methylchloracetols
- 5) Derivate des Trichlorhydrins.

Es würde übrig bleiben mit diesen Reihen noch die Derivate des Chlor-Allyls, die der beiden Chlorderivate des Acroleins und die der Chlor- und Chlorwasserstoffverbindungen des Allyls zu vergleichen.

Hr. Berthelot antwortet auf die Veröffentlichung des Hrn. Henry\*) bezüglich der Identität von Tribromhydrin mit Tribromallyl und meint, dass Hr. Henry unter anderen Bedingungen als er selbst gearbeitet habe. Er hält an der Existenz des Tribromhydrins fest, welches bei  $180^{\circ}$  siedet und wenig beständig ist.

Hr. Le Febvre macht eine Mittheilung über die Uebersättigung von Chlorcalciumlösungen, die mit grosser Leichtigkeit innerhalb geeigneter Temperaturgrenzen besteht.

Es genügt, 350 oder 400 Gramm krystallisirtes Chlorcalcium in 50 Cc. Wasser zu lösen, die Flüssigkeit auf  $40$  oder  $50^{\circ}$  zu erwärmen, zu filtriren und dann sich selbst zu überlassen. Die Grenzen der Uebersättigung liegen zwischen  $28$  oder  $29^{\circ}$  und  $5^{\circ},8$ . Es können sich in der Lösung Krystalle, die weniger Wasser, als der Formel  $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  entspricht, bilden, ohne dass die Uebersättigung aufhört. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung  $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . Ein Chlorcalciumkrystall hebt sofort die Uebersättigung auf. Dasselbe findet mit Chlorstrontium  $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  und Chlorbaryum  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  statt. Chlorsaures Baryum und essigsaures Baryum haben auch immer Krystallisation hervorgerufen.

Hr. Cloëz hat das Eucalyptol, die Essenz von *Eucalyptus globulus* studirt. Dieses Oel kann durch Destillation als eine gegen  $175^{\circ}$  siedende Verbindung abgesondert werden, die nach der Behandlung mit Aetzkali und geschmolzenem Chlorcalcium constant bei der angegebenen Temperatur siedet. Die Verbindung besitzt bei  $8^{\circ}$  eine Dichtigkeit von  $0,905$ ; sie hat ein molekulares Rotationsvermögen =  $+10^{\circ},42$ ; bei  $-18^{\circ}$  wird sie nicht fest; sie ist löslich in Alkohol und hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ . Hr. Cloëz nennt sie Eucalyptol.

Gewöhnliche Salpetersäure greift den Körper langsam an und bildet eine kleine Menge einer krystallisirbaren, stickstofffreien Säure. Schwefelsäure und Phosphorsäure greifen ihn unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs,  $\text{C}^{12}\text{H}^{18}$ , an, welchen der Verfasser Eucalypten nennt; er ist farblos und siedet bei  $165^{\circ}$  Dichtigkeit =  $0,836$  bei  $12^{\circ}$ . Mit Phosphorsäureanhydrid bildet sich gleichzeitig ein anderer Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, Eucalyptolen, der über  $300^{\circ}$  siedet.

Bei  $0^{\circ}$  abgekühltes Eucalyptol absorbirt gasförmige Salzsäure und giebt damit eine krystallisirte Masse, die bald unter Zersetzung flüssig wird und einen bei  $168^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff giebt (ohne Zweifel Eucalypten) und mit Salzsäure beladenes Wasser.

Diese Eigenschaften stellen das Eucalyptol dem Kampher an die Seite.

\*) Diese Berichte III, 298 ff.

## Chemische Gesellschaft. Sitzung am 1. April.

Hr. Berthelot unterhält die Gesellschaft mit einigen Versuchen, die er noch in Bezug auf die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Kohlenwasserstoffe gemacht hat.

Nachdem Hr. Berthelot bestätigt hatte, dass Anthracen und Acenaphthen mit Phosgen auf  $230^{\circ}$  erhitzt angegriffen werden und Salzsäure, Kohlenoxyd und einen Kohlenwasserstoff bilden, der 2H weniger enthält als der angewandte Kohlenwasserstoff, hat er die Beobachtung gemacht, dass Naphtalin und Benzol unter denselben Bedingungen nicht angegriffen werden. Benzol wurde dann mit flüssigem Phosgen während 20 Stunden bis auf  $320^{\circ}$  erhitzt, heftig angegriffen (allein ist es bei einer Temperatur von  $400^{\circ}$  beständig) Ein Theil des Benzols verkohlt, ein anderer bleibt unangegriffen; es bleibt eine Spur Chlorkohlenoxyd zurück. Es bildet sich eine Spur eines riechenden, flüchtigen Kohlenwasserstoffs (Phenylen?), aber gar kein Benzoylchlorid. Die Einwirkung des Oxychlorids auf Benzol beginnt bei  $280^{\circ}$ , man findet Spuren von Kohle und HCl, aber kein Chlorbenzol. Uebrigens bleiben Benzoylchlorid und selbst Acetylchlorid, für sich während 120 Stunden auf  $290^{\circ}$  erhitzt, fast unverändert.

Hr. Berthelot theilt der Gesellschaft dann die Resultate mit, die er bei dem Studium der mit Trichlorhydrin isomeren Verbindungen erhalten hat.

Hr. Friedel macht darauf aufmerksam, dass die von Hrn. Berthelot angegebenen Thatsachen ganz mit den Ansichten derjenigen Chemiker im Einklang stehen, welche die atomistische Theorie annehmen, während für diese die von Hrn. Linnemann behauptete Identität des aus  $C_3H_5Cl$  und  $Cl_2$  erhaltenen Körpers mit Trichlorhydrin eine ziemlich grosse Schwierigkeit war.

Hr. Berthelot antwortet darauf, dass seiner Ansicht nach die von der atomistischen Theorie vorhergesehenen Isomeren thatsächlich existirten, dass es aber auch andere Isomeriefälle giebt, von denen sich diese Theorie keine Rechenschaft zu geben weiss. Er betrachtet u. A.  $C_3H_5Cl$  aus Propylen und  $C_3H_5Cl$  aus Aceton als verschieden, trotz ihres identischen oder sehr nahe liegenden Siedepunktes und trotz der Identität gewisser ihrer Derivate. Er giebt als Beweis die Verschiedenheit an, welche zwischen dem gechlorten Chlorpropylen von Hrn. Cahours und demjenigen existirt, welches er selbst mit  $C_3H_5Cl$  und  $Cl_2$  erhalten hat.

Hr. Schützenberger hat Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff wirken lassen und Kohlenoxychlorid und Schwefeloxychlorid  $S_2O_5Cl_2$  erhalten. Er hat dann die Einwirkung von  $SO_3$  auf andere Chlorkohlenstoffe überhaupt studirt und in Gemeinschaft mit Hrn. Prudhomme folgende Resultate erhalten.

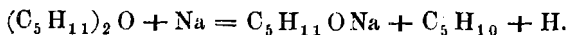
$C_2 Cl_4$  und  $SO_3$  wirken bei der Siedhitze auf einander ein; bei der Destillation sieht man gegen  $60^\circ$  eine rauchende Flüssigkeit übergehen, welche durchsichtige Krystalle absetzt, die bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nicht angegriffen werden, sich aber bei  $100^\circ$  damit zersetzen und Salzsäure, Schwefelsäure und noch eine andere Säure liefern. Einer Chlorbestimmung zu Folge haben die Krystalle die Zusammensetzung  $C_2 Cl_4 SO_3$ .

Lässt man die Reaction in geschlossenen Gefässen bis  $160^\circ$  vor sich gehen, so erhält man keine Krystalle mehr, sondern ein Zersetzungsproduct davon. Es spaltet sich schweflige Säure ab. Bei der Destillation erhält man eine rauchende Flüssigkeit, die zwischen  $118$  und  $140^\circ$  übergeht. Wenn man diese mit Naphthalin behandelt, decantirt und destillirt, sondert man ein zwischen  $118$  und  $120^\circ$  siedendes Product ab, für welches die Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel  $C_2 Cl_4 O$  ergeben. Die Verfasser glauben, dass dies vielleicht das vierfach gechlorte Aethylenoxyd ist. Es verhält sich wie ein Säurechlorid und giebt nach der Verdunstung des Wassers eine ölige Säure, die noch nicht weiter untersucht ist. Dasselbe Product erhält man, wenn man das Sesquichlorid des Kohlenstoffs  $C_2 Cl_6$  mit  $SO_3$  auf  $150^\circ$  erhitzt.

Hr. Berthelot spricht die Ansicht aus, dass der erhaltene Körper der vierfach gechlorte Aldehyd sein könnte.

Hr. Friedel hat die Einwirkung des Natriums auf Amyloxyd bei höherer Temperatur untersucht. Die durch längere Destillation über Natrium völlig rein erhaltene Verbindung wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch das Metall nicht mehr angegriffen und nur sehr langsam bei Temperaturen unter  $300^\circ$ . Bei dieser Temperatur und überhalb derselben verschwindet das Natrium und die Röhre besetzt sich mit weissen nadelförmigen Krystallen. Als das Natrium fast ganz verschwunden war, wurde die Röhre geöffnet und daraus eine gewisse Menge eines mit hell leuchtender Flamme brennenden Gases gewonnen, dem aber Brom diese Eigenschaft nahm und das alsdann fast reines Wasserstoffgas war. Der Röhreninhalt wurde destillirt und daraus zwischen  $30$  und  $40^\circ$  siedendes Amylen isolirt, das Bromamylen lieferte, welches unter leichter Zersetzung zwischen  $160$  und  $180^\circ$  siedete.

Das Amylen schloss nur sehr wenig Amylwasserstoff ein. Bei höherer Temperatur ( $170$ — $200^\circ$ ) ging unverändertes Amyloxyd über und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, den man vom Oxyd durch Schwefelsäure trennen konnte, in welcher sich letzteres löst. Der in sehr geringen Mengen vorhandene Kohlenwasserstoff war wahrscheinlich Amyl. Die trocknen Krystalle endlich wurden durch Wasser zersetzt und gaben Amylalkohol. Amyloxyd wird mithin unter Bildung von Natriumamylat und Amyl angegriffen, von dem sich der grösste Theil zersetzt.



Akademie der Wissenschaften; Sitzung am 4. April.

Hr. Violette hat das Kupfer des Handels in einem Muffelofen oxydirt und das gewonnene Oxyd in einer Röhre erhitzt, durch welche ein Luftstrom ging; er hat dabei einen Ring von seleniger Säure erhalten. Er ist der Ansicht, dass die selenige Säure manchmal die Ursache der Säure des Wassers bei Analysen organischer Körper ist.

Hr. Roger hat Kohlensäure dadurch zu Ameisensäure reducirt, dass er einen Strom dieses Gases in das poröse Gefäß eines Grove'schen oder Bunsen'schen Elementes gehen liess.

#### 124. V. v. Richter, aus Petersburg am 5/17. April.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 5/17. März.

Aus Kasan war eine Mittheilung des Hrn. Markownikow eingegangen. Isojodpropyl, Oxalsäure-Aether und Zink wurden bei 100° erhitzt, die resultirende Masse mit Wasser behandelt und das Destillat mit schwacher Kalilauge gekocht. Aus dem so gewonnenen Oel wurde durch Fractioniren der Aether der Oxyisokaprylsäure (Diisopropylloxalsäure)

$\begin{matrix} C^3 H^7 \\ C^3 H^7 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO^2 H \end{matrix} \right.$  abgeschieden. Der Aether bildet eine gelbliche Flüssigkeit von schwachem pilzähnlichem Geruch, die bei 202—204° C. (corrig.) siedet. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf 130° wird er nicht zersetzt; Barytwasser verseift ihn erst bei 160°. Die freie Säure, mit alkoholischer Kalilauge abgeschieden, krystallisirt in Nadeln oder flachen Prismen, die sich in Wasser nur schwierig, leicht aber in Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 110—111°, erstarrt erst bei 80°, und sublimirt in langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Das Barytsalz  $(C^8 H^{15} O^3)^2 Ba + 3 H^2 O$  krystallisirt in Nadeln, die an der Luft verwittern.

Aus der alkalischen Lösung (nach dem Behandeln des rohen Destillates mit Kalilauge) wurde vermittelst Schwefelsäure und Aether die Oxyisovaleriansäure (Isopropylhydroxalsäure)

$$\begin{matrix} C^3 H^7 \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO^2 H \end{matrix} \right.$$

ausgeschieden. Unter Schwefelsäure erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Das Barytsalz ist wasserfrei. Nach dem Zink- und Silbersalz zu urtheilen ist sie identisch mit der von Fittig und Clark aus Bromvaleriansäure erhaltenen Oxyvaleriansäure.

Durch Behandeln des bis 160° siedenden rohen Destillates mit Barythydrat wurde das Baryumsalz einer Säure gewonnen, die im freien Zustande schon unter 100° in langen Nadeln sublimirt, bei 91—92° schmilzt und bei 85° erstarrt. Hr. Markownikow giebt dieser Säure die Formel

$$\begin{matrix} C^3 H^7 \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O \cdot C^2 H^5 \\ CO^2 H \end{matrix} \right.$$