

## Sitzung der Akademie vom 6. Juni.

Hr. H. Ste. Claire Deville geht näher auf einige Resultate ein, die er bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Wassers auf Eisen erhalten hat. Wenn der Wasserdampf bei einer beständigen Tension von  $4^{\text{mm}},6$  bleibt, die dem Nullgrade entspricht, so tritt die Einwirkung auf das Metall schon bei  $150^{\circ}$ , wenn auch sehr langsam, ein. Bei  $200^{\circ}$  ist die Tension des feuchten Wasserstoffes  $100^{\text{mm}}$  Quecksilber. Man muss mehrere Tage ununterbrochen erhitzen, um diese Grenze zu erreichen. Bei  $260^{\circ}$  hat der Wasserstoff eine Tension von  $45^{\text{mm}}$ .

Im siedenden Schwefel ( $440^{\circ}$ ) beträgt die Tension  $30^{\text{mm}}$ , und wird rasch erreicht; im siedenden Cadmium ( $860^{\circ}$ )  $17^{\text{mm}},7$ ; im Zinkdampf ( $1040^{\circ}$ )  $13^{\text{mm}},5$ ; endlich in der Nähe des Schmelzpunktes des Eisens erreicht man in einigen Minuten eine Tension von  $9^{\text{mm}}$ .

Die Zersetzung des Wassers durch Eisen ist also um so schwächer, je höher die Temperatur gesteigert wird. Der Verfasser giebt noch andere Versuchstabellen an, die er bei verschiedenen Tensionen von Wasserdampf angestellt hat. Die Tensionen des Wasserstoffs steigen zugleich mit denen des Wassers, aber nicht proportional.

Hr. Fremy hat durch neue Untersuchungen constatirt, dass das Reductionsproduct, welches er durch Reduction von salpetrigen Salzen erhalten hat, ganz identisch mit dem Hydroxylamin des Hrn. Lossen ist.

Hr. Des Cloizeaux, der vor einiger Zeit das Drehungsvermögen von Benzylkrystallen kennen gelehrt hat, während das Benzyl in Lösung inactiv ist, weist eine Reihe von hexagonalen und cubischen Körpern nach, die in Lösung Drehungsvermögen besitzen, aber nicht in Krystallen. Dies sind aus dem rhomboëdrischen System der Patschulikampher und der Menthenkampher, aus dem cubischen der Borneokampher, das Terecamphen von Berthelot und das Monochlorhydrat des Terpentins.

## 174. V. v. Richter, aus Petersburg am 2/14. Juni.

Die Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 7/19. Mai war die letzte vor den Sommerferien; es erklärt dieses, wenn ich theilweise über unvollendete Arbeiten zu referiren babe.

Hr. A. Butlerow hatte eine Abhandlung über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingereicht. Die Ansicht der meisten Chemiker theilend, dass eigentlich freie Affinitäten des Kohlenstoffs nicht existiren, sondern dass in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eine Bindung je zweier, oder je dreier Affinitäten stattfinden, hat Hr. Butlerow unternommen, diese Ansicht durch Facta weiter zu be-

**gründen.** Nach dieser Ansicht kann der (noch nicht erhaltene) Amylalkohol

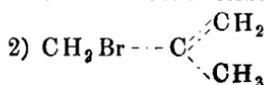
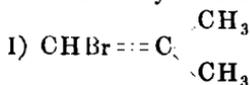


keiner Kohlenwasserstoff  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  liefern, es sei denn, dass eine ringförmige Bindung der Kohlenwasserstoffatome stattfinde. Ebenso kann aus dem Butylen



kein Crotonylen  $\text{C}_4\text{H}_6$  entstehen. Aus diesem Butylen, von Hrn. B. Isobutylen benannt, versuchte er nun das Crotonylen zu gewinnen. Das Isobutylen wurde aus dem Gährungsisobutylenalkohol (siehe diese Berichte S. 422) dargestellt. Hr. B. berichtet hierbei, dass man nicht 1 Theil, sondern  $\frac{1}{2}$  Theil trockenen Kalihydrates zur Zersetzung des Jodürs nehmen müsse. Das Bromid des Isobutylens  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in gebromtes Isobutylen  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$  übergeführt. Letzteres, von Hrn. B. Isocrotylbromid genannt, ist eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von eigenthümlichem allylartigem Geruche, die bei  $91^\circ$  ohne Zersetzung siedet. Die von Jaffé durch Erhitzen des Kalisalzes des Bromids der Angelicasäure gewonnene Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ , welche bis gegen  $97^\circ$  siedet, scheint damit isomer zu sein. Beim Erhitzen des Isocrotylbromids mit Natriumalkoholat oder mit alkoholischer Kalilösung auf  $130^\circ$  bildet sich kein Crotonylen, sondern Aethylisocrotyläther  $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Durch wässrige Kalilauge wird das Isocrotylbromid nicht angegriffen; beim Erhitzen mit festem Kalihydrat bildet sich ebenfalls kein Crotonylen, sondern entsteht unter Verharzung eine Säure. Der Aethylisocrotyläther bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und bei  $92-94^\circ$  siedet. Das beim Erhitzen dieses Aethers mit Jodwasserstoff entstehende Jodür enthält Jodäthyl. Mit Brom verbindet sich der Aether zu einer schweren Flüssigkeit  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ . Diese Resultate stehen in Uebereinstimmung mit den oben ausgesprochenen Ansichten, dagegen widersprechen sie theilweise den Angaben von Caventou, welcher aus dem bei der Zersetzung des Amylalkohols durch Rothglühbitze gewonnenen Butylen, Crotonylen erhalten hat. Da nun Hr. Butlerow nachgewiesen hat (diese Ber. S. 96), dass in dem aus Amylalkohol gewonnenen Butylen Isobutylen enthalten ist, so muss das Crotonylen aus andern Butylenen entstanden sein.

Für das Isocrotylbromid bieten sich zwei Constitutionsformeln dar:



Um zu entscheiden, welche dieser beiden Formeln demselben zukommen, versuchte Hr. B. den Isocrotylalkohol darzustellen.

Essigsäures Kali wirkt bei 130—150° auf die alkoholische Lösung des Bromids nicht ein. Beim Erhitzen mit Silberoxyd findet unter Reduction von Silber Oxydation statt. Der Aethylcrotyläther wird durch Erhitzen mit Wasser nicht zersetzt; mit verdünnter Schwefelsäure dagegen erhitzt, bildet sich gewöhnliches Aceton. Diese Reaction scheint für die Formel 1) zu sprechen.

Bei der Oxydation des Isocrotylbromids, wie auch des Aethers, vermittelt saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, bildet sich nur Essigsäure. Beim Erhitzen des Bromids mit Silberoxyd wurde eine Säure erhalten, deren Formel der Buttersäure entsprach. Mit trockenem Aetzkali erhitzt, ergab das Bromid ein Silbersalz, dessen Analyse dem capronsäuren Silber  $C_6H_{11}AgO_2$  entsprach.

Hr. Butlerow hat ferner versucht, das Propylen  $CH_2-CH_2-CH_2 = (CH_2)_3$  darzustellen. Er erhitzte dazu eine Mischung von Jodmethylen  $CH_2J_2$  und Aethylen-Chlorür, -Bromür und -Jodür mit Kupfer, Natrium und Natriumamalgam, gekörntem Zink und Zinkstaub; in allen diesen Fällen wurde nur Aethylen erhalten. Es weist dieses darauf hin, dass das Molecül  $(CH_2)_3$  nicht existiren kann.

Beim Erhitzen einer Mischung von Jodmethylen und Aethylidenchlorür mit Zinkstaub, wobei man die Bildung des Propylens  $CH_3-CH=CH_2$  erwarten konnte, wurde nur Chlorvinyl  $C_2H_3Cl$  erhalten, welches sich ebenfalls beim Erhitzen des Aethylidenchlorürs allein mit Zinkstaub bildet.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben folgende Körper dargestellt. Ein isomeres Nitrotoluidin durch Zersetzen des Nitro-metaacet-toluids durch verdünnte Schwefelsäure. Es krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 127—128°, und giebt keine Salze. Durch Zersetzung der Diazoverbindung geht es in flüssiges Nitrotoluol über.

Das  $\beta$ -Toluyldiamin  $C^7H^6(NH^2)_i(NH^2)_e$ , erhalten durch Reduction des  $C^7H^6(NH^2)_p(NO^2)_e$ , schmilzt bei 88,5° und siedet bei 265°. Die durch Erhitzen von Parachlorbenzoësäure mit  $SbCl^5$  auf 200° erhaltene Dichlorbenzoësäure ist identisch mit derjenigen, welche aus Dichlortoluol und aus Chlorbenzoësäure entsteht. Isomer mit dieser Säure ist die Dichlorsalylsäure, erhalten aus Chlorsalylsäure vermittelt  $SbCl^5$ ; dieselbe schmilzt schon unter Wasser und charakterisirt sich durch die grosse Löslichkeit ihrer Salze.

Hr. Beilstein theilte eine Methode mit zur Wiedergewinnung des Jods aus den Rückständen. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und salpeterige Säure durchgeleitet. Aus dem Filtrate vom Jod kann man durch  $MnO^2$  und Schwefelsäure das Brom abscheiden.

Ferner theilte Hr. Beilstein eine Untersuchung des Hrn. Iwanof-Gajewsky über das Curcumin mit. Schwefelkohlenstoff ent-

zieht der Curcumawurzel nur ein sauerstoffhaltiges Oel ( $C = 80,2$ ,  $H = 10,0$ ), welches bei  $240—260^{\circ}$  siedet; Aether entzieht darnach das Curcumin. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether oder Benzin gereinigt, bildet das Curcumin gelbe Krystalle, die bei  $172^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse führte zu der einfachsten Formel  $C^4H^4O$ . Ausser dem Curcumin enthält die Curcumawurzel noch einen andern Farbstoff und Spuren eines Alkaloids.

Hr. Krasowsky hat versucht, unter der Leitung von Hrn. Butlerow Quecksilberdiallyl darzustellen. Beim Erhitzen von Jodallyl und essigsauerm Aethyläther und Natriumamalgam (festem und flüssigem) bildet sich  $C^3H^5.HgJ$  und Diallyl. Beim Erhitzen von  $C^3H^5.HgJ$  mit KJ bildet sich ebenfalls kein Quecksilberallyl, wie erwartet wurde, sondern Diallyl. In derselben Weise verläuft die Reaction beim Erhitzen einer Mischung von  $C^3H^5.HgJ$  und  $C^3H^5J$  mit Eisenfeile oder gekörntem Zink; es bilden sich kleine Mengen Diallyl. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf  $C^3H^5.HgJ$  verläuft die Reaction nach der Gleichung

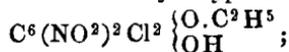


Im Quecksilberallyljodür kann, wie schon N. Zinin gezeigt hat, das Jod durch verschiedene Gruppen ersetzt werden. Mit Silberoxyd erhält man ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Oxydhydrat  $C^3H^5.Hg.OH$ . Beim Sättigen der wässerigen Lösung desselben mit Säuren erhält man krystallinische Körper, wahrscheinlich die Salze  $C^3H^5.Hg.NO^3$ ,  $C^3H^5.HgCl$ ,  $C^3H^5.Hg.C^2H^3O^2$ . Die Chlorverbindung ist schwerlöslich in Wasser und fällt beim Sättigen der Lösung mit Salzsäure aus.

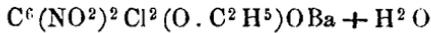
Herr Mureton hat einige Derivate der Dinitrobenzoësäure untersucht. Die Acetylverbindungen des Diamidobenzamids  $C^6H^3(NH.C^2H^3O)^2(CO.NH^2) + 2H^2O$  krystallisirt in langen weissen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die HH. Engelhardt und Latschinow haben durch gelindes Erhitzen von Trichlorphenol mit  $P.Cl^5$  Di-trichlorphenyl-phosphorsäure erhalten. Das Baryumsalz derselben  $(C^6H^2Cl^3)^2BaPO^4 + 3H^2O$  krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Erhitzen von Trichlorphenol mit  $P.Cl^5$  auf  $180—200^{\circ}$  bildet sich Tetrachlorbenzol, welches bei  $35^{\circ}$  schmilzt und bei  $250^{\circ}$  siedet; es ist identisch mit dem  $\beta$ -Tetrachlorbenzol von Jungfleisch, erhalten aus  $C^6H^5Cl.Cl^5$ , und demjenigen von Otto, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich Chlorkalium aus.

Die HH. E. und L. haben ferner gefunden, dass die Verbindung  $C^6(NO^2)^2Cl^3O.C^2H^5$  von Faust beim Kochen mit Sodalösung des Natriumsalz des Dinitro-dichlor-äthyl-oxyphenol liefert



letzteres wird durch Salpetersäure in der Form röthlicher Tropfen gefällt, die in der Kälte erstarren. Das Baryumsalz



scheidet sich in gelblichen Krusten aus.

Hr. Sorokin in Kasan hat die Einwirkung von HJ auf einige Haloidderivate des Aethylens und Propylens untersucht, in der Absicht die Vertheilung zweier verschiedener Haloide bei der Vereinigung mit unsymmetrisch construirten Kohlenwasserstoffen  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  zu erforschen. Das Chloridäthylen, erhalten durch Einwirkung von wässerigem Chlorid auf Aethylen, ist eine bei  $140^0$  siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen desselben mit concentrirter JH-Säure, wird nicht das J durch H ersetzt, wie man erwarten konnte, sondern es bildet sich Aethylen und Aethylenjodür. Beim Erhitzen von  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$  mit HJ bildet sich hauptsächlich  $\text{C}^2\text{H}^4\text{J}^2$ . Bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf  $\text{C}^2\text{H}^4\text{ClJ}$  wird Aethylen erhalten.

Das Chlorjodpropylen aus Propylen (aus Isopropyljodür) siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $148-149^0$ . Beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Isopropyljodür. Es bleibt mithin noch unentschieden, welche der beiden Formeln,  $\text{CH}^3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{CH}^3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}^2\text{J}$  dem Chlorjodpropylen zukommt.

### 175. R. Gerstl, aus London am 20. Juni.

Die in meiner jüngsten Mittheilung enthaltene kurze Notiz betreffend eine Arbeit von Dr. Mills möge hier mit folgenden Andeutungen ergänzt werden. Behandelt man ein salpetersaures Salz, etwa salpetersaures Bleioxyd, mit Phosphoroxychlorid, so erhält man neben anderen Producten einen Rückstand von Phosphoroxyd und einem metallischen Chlorid. Das Verhältnifs dieser zwei Producte zu einander ist, wenn man die unvermeidlichen Experimentalfehler in Rücksicht zieht stets ein konstantes für jedes Nitrat. Aus diesem Verhältnifs leitet sich ein Quotient  $\alpha$  in der folgenden Weise ab:

$$\alpha = \frac{\text{Gewicht des Chlors}}{\text{Gewicht des Phosphoroxys}} = \frac{\text{Gewicht des Chlors}}{\text{Gewicht des Phosphoroxys}} \times 4.06$$

$$\text{P}_2\text{O}_5$$

Dieser Quotient, der für jedes salpetersaure Salz ein verschiedener ist, wird vom Autor als der „Coefficient der chemischen Thätigkeit“ bezeichnet. Die Daten, von denen  $\alpha$  abgeleitet wird, sind neu mit jedem neuen Experimente, und abhängig von Zeit, Grad der Temperatur, Zustand des salpetersauren Salzes und anderweitigen Bedingungen. In der folgenden Tabelle ist dieser Coefficient für die salpetersauren Salze einiger Metalle angegeben. S bedeutet