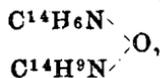


## 19. O. Meister: Aus Zürich, am 31. December 1870.

(Sitzung der „chemischen Gesellschaft“ am 19. Decbr. 1870)

Hr. Dr. Tuchschnid theilte einige Resultate mit aus seiner mit Prof. Bolley begonnenen und nach dessen Tod von ihm fortgesetzten Arbeit „über die Nitroproducte des Anthracens“.

Wird Mononitroanthracen längere Zeit mit Zink und Kalilauge gekocht, so erhält man durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol eine braune harzartige Masse, aus welcher durch Sublimation lange farblose Krystallnadeln gewonnen werden können. Der Körper löst sich in heissem Alkohol und Benzol und scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln aus; der Schmelzpunkt liegt bei 275°. Die Analyse führt zu der Formel des Azoxyanthracens



berechnet C = 84,42; H = 4,58; N = 7,03,  
gefunden C = 84,76 u. (85,02); H = 4,42 (4,36); N = 5,97 u. (6,95).

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, fällt jedoch wieder aus als weisses amorphes Pulver beim Zusatz von Wasser; bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine in Wasser lösliche Sulfosäure. — Auch concentrirte Salpetersäure löst beim Erwärmen das Azoxyanthracen auf, beim Erkalten scheiden sich gelbliche Nadeln, wahrscheinlich ein Nitroderivat des Azoxyanthracens, aus, die mit Zink und Salzsäure ein noch nicht weiter untersuchtes Reductionsproduct liefern.

Mono- und Dinitroanthracen lassen sich leicht reduciren durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure; über die Amidokörper, die dabei entstehen, wird Hr. Tuchschnid weitere Mittheilungen machen.

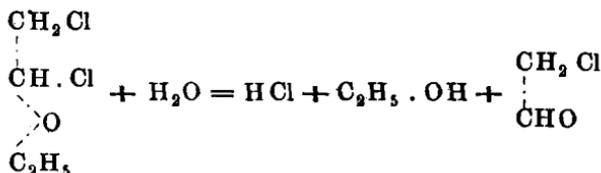
Hr. Abeljanz hat im hiesigen Universitäts-Laboratorium eine Arbeit über den Bichloräther begonnen in der Erwartung, daraus, wenn demselben die Formel  $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zukommt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Verbindung  $\text{CH}_3-\text{CCl}_2$  im reinen Zustand zu bekommen; es sollte dann letztere als Ausgangsmaterial für andere Versuche dienen. — Der Erfolg entsprach dieser Voraussetzung in keiner Weise. Allerdings entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur — entgegen den Angaben Lieben's — unter energischer Reaction sehr reichlich Aethylchlorür, welches als solches und durch Umwandlung in Mercaptan genau characterisirt wurde; ein Körper von den Eigenschaften der Bichloräthylchlorürs indessen konnte ebensowenig isolirt werden wie das isomere Chloräthylendichlorür. Jedenfalls waren die erwarteten Körper weiter chlorirt worden, da sich — ähnlich wie Lieben es für höhere Temperaturen bereits angegeben hat — auch beim Erhitzen des Gemisches von Bichloräther mit Phos-

phorpentachlorid im Wasserbad reichlich Salzsäure und Phosphor-trichlorür bilden. Als die zwischen 100 und 130° übergegangenen Antheile des Reactionsproductes zur Zerstörung des Phosphoroxychlorürs mit Wasser vermischt wurden, entstand eine vollkommen klare, aldehydartig riechende Lösung, welche am Rückflusskühler mit Bleioxyd im Ueberschuss gekocht und nach der Neutralisation halb abdestillirt wurde. Die ersten Antheile des wässrigen Destillats schieden dabei ein farbloses, in viel Wasser lösliches Oel von stechendem Aldehydgeruch ab. Dasselbe wurde zu näherer Untersuchung zunächst am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Silberoxyd gekocht, wobei sich ein Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber, letzteres als schöner Spiegel, abschied. Die wässrige Lösung enthielt nur Glycolsäure, welche in ihren Zink- und Calciumsalzen analysirt wurde. An der Luft oxydirte das Oel sich ziemlich schnell und erstarrte über Schwefelsäure zu langen nadelförmigen Krystallen von Monochloressigsäure, welche in ihrem Silbersalz analytisch erkannt wurde. Das in Wasser schwer lösliche mit Wasserdämpfen destillirbare Oel musste deshalb Monochloraldehyd sein.

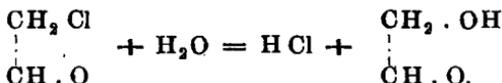
Um von diesem interessanten noch wenig bekannten Körper grössere Mengen darzustellen, wurde derselbe direct aus Bichloräther zu erhalten versucht, indem Bichloraldehyd mit viel Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120° erhitzt wurde, bis Alles gelöst war. Die wässrige, viel Chlorwasserstoff enthaltende Flüssigkeit wurde abermals mit Bleioxyd im Ueberschuss kochend neutralisirt und dann abdestillirt, so lange sich das Destillat beim Erkalten unter Abscheidung des Oeles trübte. Reinen Monochloraldehyd auf diesem Wege zu erhalten, gelang allerdings nicht; durch Silberoxyd wurde zwar wieder unter Abscheidung von Metall und Chlorsilber nur Glycolsäure erhalten, durch die Oxydation des Oeles an der Luft aber regelmässig neben den Nadeln von Monochloressigsäure Drusen kleiner undentlicher Krystalle — Glycolsäure — gewonnen. Der auf letzt beschriebenen Weg dargestellte ölige Aldehyd scheint demnach ein Gemenge von Monochloraldehyd mit dem aus diesem gleichzeitig gebildeten noch unbekanntem Oxyaldehyd zu sein. Hr. Abeljanz ist beschäftigt, diese Aldehyde zu trennen und näher zu untersuchen.

Aus den angeführten Thatsachen geht unzweifelhaft hervor, dass dem Bichloräther wenigstens nicht lediglich die oben vorausgesetzte Formel zukommen kann, sondern es muss derselbe wenigstens in überwiegender Menge aus  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bestehen. Die Angabe Lieben's, dass sich unter den Zersetzungsproducten des Bichloräthers Essigsäure nachweisen lasse, würde, wenn richtig, das gleichzeitige Vorkommen von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  allerdings beweisen. Hr. Abeljanz hat wiederholte Versuche angestellt, um diese Notiz Liebens zu bestätigen. Trotz sorgfältigsten Arbeitens mit

grossen Mengen Bichloräther ist es ihm jedoch nie gelungen, auch nur eine Spur derselben nachzuweisen, weder in den oben erwähnten Bleisalzen und Destillationsrückständen, noch bei Zersetzung des Bichloräthers mit Kalilauge. Es wird stets neben viel Glycolsäure allerdings eine sehr geringe Quantität einer flüchtigen Säure gewonnen, die sich aber als Ameisensäure auswies. Dem Bichloräther muss daher die Formel  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ertheilt werden. Mit Wasser zersetzt sich derselbe in Salzsäure, Aethylalkohol und Monochloraldehyd



letzterer scheint durch Wasser weiter in Oxyaldehyd verwandelt zu werden



Weitere Mittheilungen wird Hr. Abeljanz in Bälde folgen lassen.

Hr. Prof. Wislicenus sprach über die Atomgrösse und Werthigkeit des Silbers und die Moleculargrösse seiner Verbindungen. Gewöhnlich wird das Silber mit dem Atomgewicht 108 als einwerthiges Element angesehen, so dass seine Verbindungen denen der Alkalimetalle entsprechend formulirt werden. Diese Ansicht ist neuerdings nicht mehr haltbar, sondern es muss die Moleculargrösse derjenigen Verbindungen des Silbers, in welchen bisher ein Atom des Metalles angenommen wurde, verdoppelt werden. Die geringste, in einem Molecül einer dem Silberoxyd entsprechenden Silberverbindung, anzunehmende Metallmenge ist gleich 216, alle grösseren sind ganzzahlige Multipla dieses Werthes. Es sprechen für diese Annahme eine Reihe von Thatsachen, unter denen einmal die Existenz der Silberoxydulderivate, andererseits die Zusammensetzungsverhältnisse der Silberverbindungen des Acetylens und seiner Homologen in erster Linie stehen. Ausser diesen sind jedoch auch einige kohlenstofffreie Verbindungen bekannt, welche in dem gleichen Schlusse nöthigen, so die Silberhaloidnitate: Silberbromürnitrat und Silberjodürnitrat.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Jodsilber und Silberstaub mit Salpetersäure wurde Wislicenus auf letztere, wie er sich später überzeugte, schon früher von Preuss entdeckte und von Schnauss und Kremer analysirte Verbindung aufmerksam gemacht. Er überzeugte sich, dass dieselbe genau in, der Formel  $\text{Ag}_2\text{JNO}_3$  entspre-

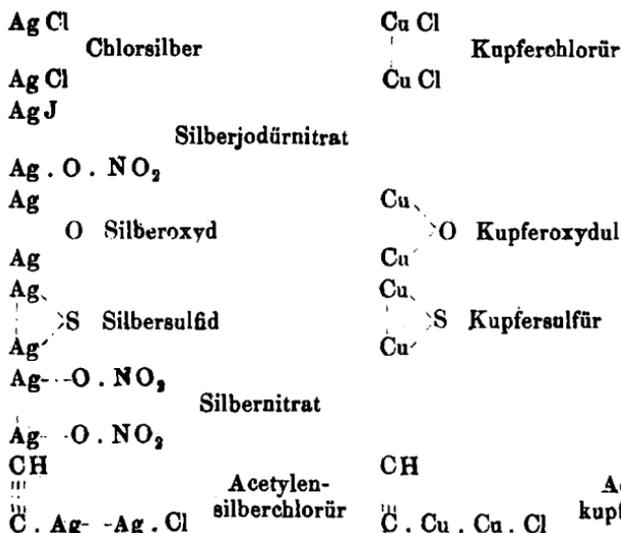
chender Zusammensetzung erhalten wird, wenn Jodsilber mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Silbernitrat in Salpetersäure so lange im Sieden gehalten wird, bis die ölige Flüssigkeit vollkommen durchsichtig erscheint. Ist der Silbernitrat-Ueberschuss nicht genügend gross, oder die Lösung desselben zu verdünnt, so wird der ölige Körper von freiem Jodsilber getrübt. Für die Beurtheilung der Frage nach der Moleculargrösse der Silberverbindungen war es von Wichtigkeit zu entscheiden, ob der von Weltzien beschriebene, in perlmutterglänzenden Nadeln aus einer heissen Lösung von Jodsilber und Silbernitrat in Salpetersäure sich abscheidende Körper  $2\text{AgNO}_3 + \text{AgJ}$  wirklich eine constante Verbindung oder nur ein zufälliges Gemenge sei. Wislicenus stellte verschiedene solche Krystallisationen dar, ohne aber je die von Weltzien angegebenen Zusammensetzungsverhältnisse zu finden. Je concentrirter die salpetersäurehaltige Silbernitrat-Lösung angewendet wird, desto reicher an Silbernitrat sind die sich ausscheidenden Krystalle, erscheinen dann aber stets unregelmässig ausgebildet: Nur wenn die salpetersaure Silbernitrat-Lösung in der Kälte noch nicht völlig gesättigt ist, liefert sie nach längerem Sieden mit Jodsilber charakteristische Krystallisationen von constanter Formel  $\text{Ag}_2\text{JNO}_3$ .

Aehnliche, wenn auch nicht so leicht darstellbare Verbindungen scheint das Jodsilber mit den Silbersalzen mancher einbasischer organischer Säuren zu bilden, da Wislicenus wiederholt beobachtete, dass die vollständige Ausfällung von Jod aus einem Gemisch von Jodalkalimetall und Salzen solcher Säuren (z. B. Propionsäure, Milchsäure) in nicht sehr verdünnter Lösung nicht gelingt. Erwärmt man eine Lösung von Silberlactat mit feinvertheiltem Jodsilber längere Zeit, so trübt sich die klar filtrirte Lösung auf reichlichen Wasserzusatz und lässt Jodsilber fallen.

Das Zustandekommen dieser Silberverbindungen lässt sich auf zwei Wegen erklären: einmal kann das Atomgewicht des Silbers mit Geuther zu 216 angenommen und dieses Atom zweiwerthig aufgefasst werden, oder man behält das alte Atomgewicht 108 bei und lässt dieses als zweiwerthiges gelten. Auch die Existenz des Silberoxyduls und der Silberverbindungen auf gleicher Sättigungsstufe wie dieses, lassen sich durch beide Annahmen erklären.

Hr. Wislicenus entscheidet sich für die letztere Ansicht, also  $\text{Ag} = 108$  und bivalent, aus Gründen der Atomwärme und des dann vollkommenen Parallelismus der Verbindungsstufen des Silbers mit denen des Kupfers, zwischen welchen überdies mehrfache Fälle von Isomorphie bekannt sind.

Die sogenannten Silberoxydverbindungen entsprechen demnach denen der Kupferoxydulstufe.



Das Silbersuperoxyd tritt demnach in Parallele zum Kupferoxyd.



Dass den zahlreichen Cupridsalzen analoge Argentidsalze nicht bekannt sind, kann nicht als Beweis gegen diese Ansicht gelten, da ein ähnliches Verhältniss zwischen dem Eisen und Nickel in der sogenannten Oxydstufe existirt.

Für das Silberoxydul  $\begin{array}{c} \text{Ag} \text{---} \text{Ag} \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$  fehlt das entsprechende Kupferderivat nicht; es ist das von H. Rose entdeckte Kupferquadrant-  
oxyd  $\begin{array}{c} \text{Cu} \text{---} \text{Cu} \\ | \quad | \\ \text{Cu} \text{---} \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ .

Die Salze und Haloidderivate des letzteren, welche zu den sogenannten Silberoxydulverbindungen in Analogie treten würden, sind allerdings noch nicht bekannt, ihr Fehlen widerspricht indessen abermals der obigen Ansicht ebenso wenig, als der Mangel von Aluminiumoxydulderivaten oder der Chromoxydulsalze die nahe Verwandtschaft des Aluminiums und Chroms zum Eisen in Frage stellen kann.

## 20. R. Gerstl, aus London, am 2. Januar.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft las Hr. Perkin einen Aufsatz über die folgenden Cumarin-Abkömmlinge:

