

dieselben Zahlen wie die vor Kurzem von Prof. A. Baeyer aus Tetrahydrophthalsäure dargestellte Hexahydrophthalsäure $C_8H_{12}O_4$ (die Analyse ergab: 55,77 C, 6,81 H $\frac{\circ}{\circ}$ [berechnet: 55,81 C, 6,97 H $\frac{\circ}{\circ}$]). Da der Schmelzpunkt 207° ebenfalls übereinstimmt, so ist nicht daran zu zweifeln, dass beide Körper identisch sind. Die Ausbeute ist eine ziemlich ergiebige, 60—65 $\frac{\circ}{\circ}$. Es ist dies eine erfreuliche Thatsache, indem die Darstellung der Hexahydrophthalsäure auf dem von Prof. A. Baeyer eingeschlagenem Wege eine sehr umständliche und zeitraubende ist.

Als Nebenproduct wurde noch eine Säure erhalten, die sich durch ihre viel grössere Löslichkeit in kaltem Wasser, durch einen niedrigeren Schmelzpunkt $165^{\circ}C$ — $167^{\circ}C$ und durch ihr anderes Aussehen unter dem Mikroskope deutlich von der Hexahydrophthalsäure unterscheidet. Die geringe Menge der erhaltenen Substanz verbanderte mich bis jetzt, die Zusammensetzung derselben festzustellen. Es ist dies vielleicht eine Tetrahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4$, die jedoch mit der von Prof. Baeyer aus Hydroxyromellithsäure $C_6H_6(CO_2H)_4$ dargestellten nur isomer sein könnte.

Als drittes Product der Reaction, jedoch in sehr minimalen Mengen, bildete sich ein Kohlenwasserstoff.

Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes behalte ich mir vor.
Laboratorium der Gewerbeakademie zu Berlin.

Correspondenzen.

166. V. v. Richter aus St. Petersburg, 1./13. Juni.

In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 13./25. Mai, der letzten vor den Sommerferien, kamen folgende Untersuchungen zum Vortrag.

Hr. Menschutkin machte einige vorläufige Mittheilungen aus einer grössern Untersuchung über die Succinamide, welche in Kurzem publicirt werden soll. Das Succinanilid $C^4H^4O^2$. $(C^6H^5)^2N^2H^2$, nach Gerhardt und Laurent erhalten, schmilzt bei 228° . Das Succinanil $C^4H^4O^2$. $(C^6N^5)N$ wurde gewonnen durch Destillation eines Gemenges von Bernsteinsäure und Anilin; es schmilzt bei 157° . Bei der Einwirkung von Kali, Baryt, Bleioxyd, sowie theilweise auch von Silberoxyd, geht das Succinanil in die entsprechenden Salze der Phenylsuccinaminsäure (Succinanilsäure) $C^6H^5.NH.C^4H^4O^2.OH$ über, welche aus ihren Salzen abgeschieden bei $140^{\circ},5$ schmilzt. Das Bariumsalz $(C^{10}H^{10}NO^3)^2Ba + 3H^2O$ und Calciumsalz $(C^{10}H^{10}NO^3)^2Ca + 4H^2O$ krystallisiren in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

Zur Vervollständigung der, in meiner letzten Correspondenz erwähnten Untersuchungen der HH. Prjanitschnikow und HH. Nachapetian wurde mitgetheilt, dass das Isopropyldimethylcarbinol bei der Oxydation mit Chromsäuremischung in Aceton und Wasser zerfällt: $C^6H^{14}O + O^2 = 2C^3H^6O + H^2O$. Das Triäthylcarbinol dagegen giebt bei derselben Behandlung kein Keton, sondern einen Kohlenwasserstoff C^7H^{14} (Heptylen), welcher sich mit Brom verbindet; nebenbei entsteht Essigsäure und wahrscheinlich auch Propionsäure.

Hr. Jermolajeff berichtete über ein neues Amylen aus dem Aethyldimethylcarbinol. Letzteres durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpropionyl gewonnen, siedete bei $99-101^{\circ}$ und krystallisirte bei 30° in kleinen Nadeln; sein spec. Gewicht bei 0° wurde = 0,828 gefunden. Das Jodür dieses Alkohols, mit alkoholischem Kali behandelt, gab ein Amylen, welches bei 35° siedete und einen vom gewöhnlichen Amylen verschiedenen Geruch besass; spec. Gewicht bei 0° = 0,6807. Mit HJ-Säure regenerirt dieses Amylen das ursprüngliche Jodür und dasselbe Dimethyläthylcarbinol. Die Structur dieses Amylens wird wahrscheinlich durch die Formel $CH^3-CH=CH(CH^3)^2$ ausgedrückt.

Hr. Flawitzky entwickelte Combinationsformeln zur Berechnung der nach der Constitutionstheorie möglichen Anzahl Alkohole der Grenzreihe. Für 6 Atome Kohlenstoff beträgt die Anzahl der Alkohole 17, für 7 C. 39, für 8 C. 89, für 9 C. 211, für 10 C. 507 etc. Die Anzahl der primären Alkohole mit n-Kohlenstoffatomen ist gleich der Anzahl aller Alkohole mit n-1 C-Atomen. Da nur die primären Alkohole Säuren und Aldehyde mit derselben Anzahl C-Atomen liefern, so ist die Zahl der Säuren und Aldehyde mit n-Kohlenstoffatomen gleich der Anzahl der Alkohole mit n-1 Atomen. Die Zahl der Ketone mit nC ist gleich der Anzahl der secundären Alkohole mit n-Kohlenstoffatomen.

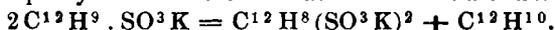
Die HH. Beilstein und Kuhlberg berichteten über eine neue Dichlorbenzoësäure, welche sie durch Einwirkung von $SbCl^5$ auf Metachlorbenzoësäure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen, und giebt gut krystallisirende Salze.

Hr. Wroblewsky hat zwei neue Dibromtoluole dargestellt (im Ganzen sind somit jetzt 5 bekannt, von den 6 nach der Theorie möglichen), aus den entsprechenden Dibromtoluidinen, indem in letzteren durch Vermittelung der Diazoverbindung die Gruppe NH^2 durch Wasserstoff ersetzt wurde. Hr. Wroblewsky empfiehlt dazu nicht, wie gewöhnlich, zuerst dies Diazosalz darzustellen und letzteres mit Alkohol zu zersetzen, sondern direct die Amidoverbindung in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol einzutragen, — wobei unter

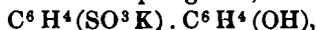
heftiger N-Entwickelung und Aldehydbildung direct NH^3 durch H ersetzt wird. Das eine so gewonnene Dibromtoluol (aus Paratoluidin) schmilzt bei 60° , siedet bei 241° und giebt eine Nitroverbindung, die bei 124° schmilzt. Das andere Dibromtoluol aus Metatoluidin schmilzt bei $42^\circ,5$ und siedet bei 239° ; seine Nitroverbindung schmilzt bei 59° .

Die HH. Engelhardt und Latschinoff theilten einige Resultate mit aus grössern Untersuchungen, die sie vor längerer Zeit begonnen, aber nicht vollenden können, da sie leider durch äussere Umstände gezwungen sind, ihre so fruchtbare Thätigkeit ganz einzustellen.

Bei einer näheren Untersuchung der Derivate des Diphenyls wurden zuerst die Sulfosäuren berücksichtigt. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt das Diphenyl zwei Sulfosäuren, welche durch ihre Kaliumsalze getrennt wurden. Zuerst krystallisirt diphenylmonosulfosaures Kali $\text{C}^{12}\text{H}^9 \cdot \text{SO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O}$. Durch Chlorbarium und Chlorcalcium wird daraus das Barium- und Calciumsalz gefällt, welche kein Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen der Salze der Monosulfosäure sublimirt Diphenyl und hinterbleibt fast reines Disulfosalz:



Die Diphenyldisulfosäure bildet sich vorherrschend (neben Monosulfosäure), wenn das Diphenyl mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmt wird. Das Kaliumsalz $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{SO}^3\text{K})^2 + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ krystallisirt in dicken Blättchen; es wird durch Chlorbarium gefällt, durch Chlorcalcium aber nur beim Erwärmen. Durch Destillation der Disulfosäure mit Cyankalium und Kochen mit Kali wurde eine Dicarbonsäure $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{CO}^2\text{H})^2$ erhalten. Nach dem Schmelzen der Disulfosäure mit Kalihydrat wird durch Salzsäure ein weisser Körper gefällt, wahrscheinlich



welcher bei der Destillation das Phenol $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH}) \cdot \text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})$ liefert; die Dibenzoylverbindung des letzteren wurde analysirt.

Bei der Oxydation des Thymols mit Chromsäuremischung erhielten die HH. E. und L. einen chinonartigen Körper, welcher alle Eigenschaften des Thymoils von Lallemand besass; nebenbei entsteht noch Aceton, dessen Bildung aus der Constitution des Thymols als Isopropylkressol verständlich ist. Bei der Einwirkung von Brom auf thymolsulfosaures Kali (aus α -Thymol) wurde das Kaliumsalz



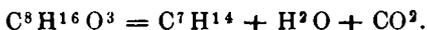
erhalten. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf thymolsulfosaures Kali entsteht ein Dinitrothymol, dessen Bariumverbindung die Formel $[\text{C}^{10}\text{H}^{11}(\text{NO}^2)^2\text{O}]^2 \cdot \text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ zeigte.

Frl. Anna Wolkow hat durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Benzoylparasulfotoluolamid $\left. \begin{array}{l} \text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{SO}^3 \\ \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \end{array} \right\} \text{NH u. PCl}^5$ auf 100°C . eine Verbindung $\text{N}(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^3)(\text{C}^7\text{H}^5)\text{Cl}$ erhalten, welche mit kohlen-

saurem Ammoniak den Körper $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)NH^2$ liefert. Bei überschüssigem PCl^3 entsteht der erstere Körper gar nicht, sondern (wahrscheinlich als Zersetzungsprodukte) Benzoritril C^7H^5N und Toluolsulfochlorid $C^7H^7 \cdot SO^2Cl$.

Aus Kasan waren folgende Mittheilungen eingegangen:

Hr. Markownikow hat durch Erhitzen der Oxyisokaprylsäure $C^8H^{16}O^3$ (siehe diese Berichte III, 421) mit Wasser auf 180^0 einen Kohlenwasserstoff, Pseudoheptylen, C^7H^{14} erhalten, welcher bei $82-84^0$ siedet und sich mit HJ und HBr verbindet.



Eine derartige Zersetzung ist bis jetzt nur an den aromatischen Säuren beobachtet worden. Die HJ -Verbindung des Pseudoheptylens giebt mit Silberoxyd einen (tertiären) Pseudoheptylalkohol, $C^7H^{15} \cdot OH$, der bei $123-132^0$ siedete. Bei der Oxydation giebt derselbe kein Keton, sondern nur Säuren. Da die Structur der Oxyisokaprylsäure

ihrer Bildung nach durch die Formel $\overset{iso.}{C^3H^4} \left\{ C(OH) \cdot CO^2H \right.$ ausgedrückt wird, so hat das Pseudoheptylen wahrscheinlich die Structur $CH^3 \left\{ C \dots CH \cdot CH \right\} \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right.$, und der Pseudoheptylalkohol die Structur $CH^3 \left\{ C(OH) \cdot CH^2 \cdot CH \right\} \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right.$. Für die tertiäre Natur dieses Alkohols spricht auch der Umstand, dass bei seiner Oxydation kein Keton entsteht.

Bei der Oxydation des Dichlorhydrins (aus Epichlorhydrin) mit Chromsäuremischung erhielt Hr. Markownikoff ein zweifach gechlortes Aceton $C^3H^4Cl^2O$. Es bestätigt diese Reaction die jetzt angenommene Structur des Dichlorhydrins als $CH^2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH^2Cl$.

Hr. Sorokin hat durch Erhitzen von Chlorjodpropylen (siehe diese Berichte III, 626) mit alkoholischem Kali einen bei $26-30^0$ siedenden Körper C^3H^5Cl erhalten, welcher sich als identisch mit dem Chlorpropylen von Friedel erwies; mit alkoholischem Kali gab derselbe Allylen. Da das aus dem Chloraceton $CH^3 \cdot CCl^2 \cdot CH^3$ erhaltene Chlorpropylen die Structur $CH^3 \cdot CCl = CH^2$ hat, so schliesst Hr. S., dass das Chloriodpropylen die Structur $CH^3 \cdot CHCl \cdot CH^2J$ besitzt,

Ferner hat Hr. Sorokin gefunden, dass durch Einwirkung von Silberoxyd auf $C^3H^4 \cdot 2HJ$ (erhalten aus Allylen und HJ) Aceton entsteht. Hiernach wäre die Structur dieses Körper $CH^3 \cdot CJ^2 \cdot CH^3$ und diejenige des Allylens $CH^3 \cdot C \equiv CH$. Da Hr. E. Linnemann Untersuchungen in derselben Richtung angekündigt hat, so unterbricht Hr. Sorokin die seinigen.

Hr. Kriwaksin hat durch Oxydation des Aethylenchlorhydrins

mit Chromsäuremischung Chloressigsäure erhalten, wodurch die Structur des ersteren als $\text{CH}^2\text{Cl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ bestätigt wird.

Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Wasser konnte Hr. K. kein Aldehyd erhalten (wie Carius angiebt). Die Krystalle der NH^3 -Verbindung erwiesen sich als Salmiak.

Ferner konnte Hr. Kriwaksin durch Einwirkung von Chlor auf Aceton kein zweifach gechlortes Aceton $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}$ erhalten, obgleich er ganz nach den Angaben von Fittig und Borsche verfuhr. Die bei 120 — 125° , aber nicht constant siedende Portion erwies sich stets als Monochloraether. Die höher siedenden Portionen enthielten weniger Chlor und mehr Kohlenstoff, was auf die Bildung von Condensationsprodukten hinweist. Hr. K. erinnert daran, dass Bender durch Einwirkung von schwefeligsurem Kali auf gechlortes Aceton nur eine Monosulfosäure erhalten hat, aber keine Disulfo- oder chlorhaltige Säure. Es müssen darnach besondere, noch nicht näher bestimmte Umstände existiren, unter welchen sich bald einfach-, bald zweifachgechlortes Aceton bildet.

Ihr Correspondent berichtete über die Metaiodbenzoësäure, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf Jodnitrobenzol (aus Dinitrobenzol), sowie auch aus Anthranilsäure. Ich erlaube mir hierüber Ihnen meine Mittheilung einzusenden.

167. R. Gerstl, aus London am 16. Juni.

In der vorletzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hielt Hr. Debus einen Vortrag über „Ozon“. Der Vortragende erörterte in seiner historischen Skizze die Gründe, wesshalb Ozon als allotropische Modification von Sauerstoff zu betrachten sei, und sodann, ob es zwei verschiedene derartige Modificationen gäbe. Van Marum scheint der erste gewesen zu sein, der beobachtete, dass Sauerstoff, durch den elektrische Funken geschlagen, in seinen oxydirenden Eigenschaften energischer geworden wäre. Der Gegenstand blieb unbeachtet, bis Schönbein denselben aufnahm. Es ist wohl allgemein bekannt, wie eifrig sich dieser Forscher mit Ozon beschäftigt hat. Er fand, dass Ozon auch auf anderen Wegen, als dem zuerst angedeuteten, erzeugt werden könne, namentlich durch Elektrolyse des Wassers und durch langsame Oxydation des Phosphors. Allein seine Theorie, dass in Wasser und Luft ein aus Wasserstoff und Ozon, der Salzsäure analog zusammengesetzter Körper existirte, welcher durch Electricität oder andere Mittel in seine Bestandtheile zerlegt würde, war eine unhaltbare. Erst die Untersuchungen von Marignac und De la Rive haben die wahre Natur des Ozons enthüllt und gezeigt, dass es nichts weiter als modificirter Sauerstoff ist. Schönbein