

## 203. B. Tollens aus Göttingen, am 17. Juli.

H. Hübner und Carl Müller haben eine Arbeit über die Ueberführung des Dichlorhydrins vom Siedepunkt  $174^{\circ}$  in das vom Siedepunkt  $182^{\circ}$  ausgeführt.

Anschliessend an ihre früheren Mittheilungen haben die Verfasser aus dem Allylkohol, den sie sowohl aus dem rohen wie aus dem genau bei  $174^{\circ}$  siedenden Dichlorhydrin mit Natrium dargestellt haben, durch Behandlung mit trockenem, salzsäurefreiem Chlor wieder ein Dichlorid dargestellt. Dies Dichlorid ist aber nicht dasjenige, aus dem der Allylkohol gebildet worden war, sondern ein isomeres Dichlorhydrin vom Siedepunkt  $182^{\circ}$ , und zwar dasselbe, welches auch durch Vereinigung von Chlor mit Allylkohol und Oxalsäure entsteht, wie Tollens (Zeitschr. für Chem. 1869, S. 174, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 164) früher gezeigt hat. Die Verf. haben sich hiervon durch einen besonderen Versuch überzeugt und die Bedingungen zu erforschen gesucht, unter welchen das Chlorid vom Siedepunkt  $182^{\circ}$  am reichlichsten entsteht. Um endlich nachzuweisen, dass dies Chlorid vom Siedepunkt  $182^{\circ}$  noch eine Hydroxylgruppe enthält, wurde es mit Phosphorchlorid in Trichlorhydrin übergeführt.

Ferner arbeiteten H. Hübner und Nat. M. Terry über das  $\alpha$ -Sulfotoluol.

Das krystallisirte Bromtoluol wurde mit gutem Erfolg durch den Carmichael'schen Saugtrichter, während es sich in einer Kältemischung befand, vom flüssigen Bromtoluol getrennt.

Das reine krystallisirte Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst und aus ihr das  $\alpha$ -Bromsulfotoluol durch ein Kalksalz  $(C^6H^3CH^3BrSO^2O)^2Ca + 4H^2O$ , welches in das bekannte  $\alpha$ -Baryumsalz und dies in das ebenfalls bekannte  $\alpha$ -Kupfersalz übergeführt wurde, abgeschieden. Die freie Säure bildet in Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Tafeln. Sie verändert sich beim Erhitzen auf  $150-210^{\circ}$  nicht, da die so hoch erhitze Säure dasselbe Amid gab wie die nicht erhitze Säure. Das Amid  $C^6H^3CH^3BrSO^2NH^2$  bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $260-267^{\circ}$ .

Die Säure giebt mit Wasser und Natriumamalgam  $\alpha$ -Sulfotoluol,  $C^6H^4CH^3SO^2OH$ , als zerfliessliche Krystallmasse.

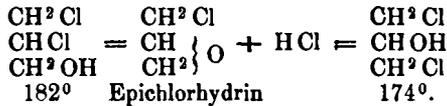
Folgende Salze wurden untersucht:

1.  $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Pb + 4H^2O$  farblose Nadeln.
2.  $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Ba + H^2O$  monokline Krystalle.
3.  $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Ca + (H^2O?)$  Nadeln.
4.  $(C^6H^4CH^3SO^2O)K + H^2O$  monokline Tafeln.

Das Amid  $C^6H^4CH^3SO^2NH^2$  bildet farblose, monokline Prismen vom Schmelzpunkt  $152-153^{\circ}$ . Die Verf. werden diese Sulfosäuren der Oxydation unterwerfen, um sich zu überzeugen, dass die  $SO^2Olf$ -Gruppe in ihnen stets im Benzol steht.

S. P. Sadtler hat eine Untersuchung über Iridiumäthylenverbindungen ausgeführt. Reines Iridium wurde nach der Methode von Wöhler und Muchlé, und Martius und Birnbaum durch Schmelzen mit Cyankalium und Krystallisation der Baryumdoppelsalze hergestellt. Concentrirtes Iridiumchlorid reagirt auf absoluten Alkohol und nach Zusatz von Chlorkalium resp. Chlorammonium scheiden sich  $\text{IrCl}_4(\text{C}^2\text{H}^4)^2(\text{KCl})^2$  und  $\text{IrCl}_4(\text{C}^2\text{H}^4)^2(\text{NH}^4\text{Cl})^2$  mit 2 oder 3 Mol.  $\text{H}^2\text{O}$  in braunrothen Krystallen ab.

Mit G. Münder in Gemeinschaft hat Ihr Correspondent aus dem bei  $182^\circ$  siedenden Allylalkoholchlorür mittelst Kali bei  $117^\circ$  siedendes Epichlorhydrin und hieraus Dichlorhydrin vom Siedepunkt  $174^\circ$  erhalten nach den folgenden Gleichungen:



Das rohe Dichlorhydrin ist, wie Ihr Correspondent vermuthete (s. die oben angeführten Citate) und Hübner und Müller bestätigten (Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 343), ein Gemenge beider isomerer Flüssigkeiten, welche durch successives Behandeln mit Kali und Salzsäure in Epichlorhydrin und in dasselbe Dichlorhydrin übergeführt werden.

Mit G. Rinne gemeinschaftlich ist von Ihrem Correspondenten das Allylcyanür rein dargestellt worden durch wiederholtes Erhitzen von Allyljodür mit trockenem Cyankalium auf  $110^\circ$ . Das erhaltene Product gab neben wenig unter  $100^\circ$  siedender, penetrant riechender Flüssigkeit, bei  $116$ — $118^\circ$  siedendes Allylcyanür. Es ist identisch mit dem von Will und Kirner aus Senf erhaltenen und giebt wie jenes bei  $71^\circ$  schmelzende Crotonsäure, welche also auch identisch mit der von Kekulé dargestellten ist.

Um Acrylsäure zu bereiten, haben wir überschüssigen Allylalkohol mit sehr verdünnter Chromsäuremischung in der Kälte oxydirt, konnten jedoch neben wenig eiter ein syrupförmiges Bleisalz gebenden Substanz nichts als Ameisensäure auffinden. Hierdurch, sowie durch einen von Ihrem Correspondenten zu diesem Zweck besonders ausgeführten Versuch, ist jedoch die Nichtbildung der Essigsäure bei Oxydation des Allylalkohols bewiesen, woraus sich ergibt, dass in demselben nicht die zur Bildung der Essigsäure nöthige Gruppe  $\text{CH}^3$  vorhanden ist. Folglich kann auch die aus dem Allylcyanür entstehende Crotonsäure nicht  $\text{CH}^3$  enthalten, sondern sie wird am besten als  $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{COOH}$  aufgefasst. Für Acrylsäure würde Ihr Correspondent ebenfalls  $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{COOH}$  als beste Formel erachten und die von Wislicenus (d. Ber. IV., S. 523) für dieselbe vorgeschlagene Art der Sauerstoffgruppierung, z. B. für die Benzilsäure reserviren.

Ihr Correspondent hat seine Versuche über die Einwirkung von Kalihydrat auf Allylkohol fortgeführt und die Entstehung des normalen Propylalkoholes bei dieser Einwirkung weiter constatirt durch Ueberführung des rohen Alkoholgemenges in Essigäther, Abscheiden des Propylalkohols aus bei 101—103<sup>o</sup> siedendem Propylacetat und Oxydirung desselben zu Propionsäure.

In den übrigen bei der Reaction von Kali auf Allylkohol entstehenden Producten sind Propionsäure, Mesityloxyd und Phoron oder Isomere nachgewiesen worden.

Ferner möchte Ihr Correspondent darauf aufmerksam machen, dass bei Bestimmungen von Chlor, Brom, Jod nach Carius die Substanzkügelchen, wenn sie nach dem Erhitzen mitgewogen werden, nur von böhmischem Glase sein dürfen, indem solche aus gewöhnlichem Glase beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht unbeträchtlich an Gewicht verlieren (bis 30<sup>ms</sup> beim Erhitzen auf 220<sup>o</sup>)

#### 204. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3005. G. Haseltine, London. (Für A. Lawe, Kingston, Canada) „Ueberziehen von Eisen und Stahl mit Gold und Silber auf electrolytischem Wege.“ Datirt 16. November 1870.

An den positiven Pol einer Batterie wird ein Stück Gold befestigt, an den negativen ein Stück Kupfer, und die beiden Electroden werden in eine Cyankaliumlösung —  $\frac{1}{2}$  Unze Cyankalium auf 1 Pinte Wasser — getaucht. Nach einiger Zeit ist das Kupfer mit Gold überzogen, das selbe wird nun entfernt und an dessen Stelle das zu vergoldende Eisen gebracht. Für die Versilberung wird Silber anstatt Gold genommen.

3020. J. Galletly und W. M<sup>c</sup> Ivor, Addiewall, Schottland.

„Behandlung von Kohlenwasserstoff- und sonstigen Oelen.“

Datirt 18. November 1870.

Beim Raffiniren sowohl von Paraffinölen, Petroleum u. s. w. als auch bei jenem von Rüb-, Lein- und andern vegetabilischen Oelen wird das Material durch zu lange Berührung mit der Schwefelsäure mehr oder weniger beschädigt. Das Patent beschreibt einen langen, flachen Trog, der ein rasches Entfernen des Oeles möglich macht und gleichzeitig eine genügende Berührung desselben mit der Säure sichert.

3076. W. T. Read, London. „Reinigung von Bier.“ Datirt

24. November 1870.

Die Reinigung wird mittelst Aluminiumchlorürs bewerkstelligt, das gewisse organische Ureinigkeiten niederschlägt. Von einer Lösung,