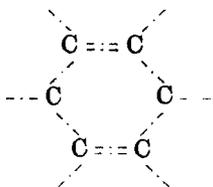


Dann wäre eine durch einfache Reactionen erfolgende Umwandlung in Cymol schwerer zu deuten; denn wenn ein Haloid eine der doppelten Bindungen sprengt und das entstandene Additionsprodukt dann zwei Moleküle Wasserstoffsäure verliert, so würden entweder zwei Kohlenstoffatome in dreifache Bindung treten, oder es kämen zwei doppelte Bindungen auf dasselbe Kohlenstoffatom. Es erscheint daher wahrscheinlicher, dass der Kohlenstoffkern des Terpentinsöls die folgende Struktur besitzt:



Wenn sich jetzt beispielsweise Jod addirt und dann zwei Mol. Jodwasserstoff austreten, so kommen drei doppelte Bindungen genau in die relative Stellung, wie dies bei dem Benzol und allen aromatischen Kohlenstoffen angenommen wird.

Correspondenzen.

134. Jacob Myers; Correspondenz aus Amsterdam.

Im vorigen Sitzungsjahre sind der Section noch Untersuchungen über die Erkennung des Ozons von Hrn. D. J. Boeche vorgelegt worden. Er studirte erstens die verschiedenen Methoden der Ozonbereitung, und fand dabei, dass nur trockene electricisirte Sauerstoffmengen reines Ozon enthalten; dagegen liefert das Verfahren nach Schönbein (Luft mit Phosphor), und gleichfalls das nach Houzeau (Baryumperoxyd und Schwefelsäure), ausserdem nitrose Dämpfe und wahrscheinlich auch Wasserstoffperoxyd. Bertazzi-Böttger's Verfahren und ebenfalls Weltzien's geben gar keinen activen Sauerstoff, während das Gas, nach Boeche's Vorschrift erhalten (Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure), seine oxydirende Wirkung wahrscheinlich dem Dampfe des Wasserstoffperoxydes oder vielleicht auch

Spuren von Chlor zu danken hat. Als zuverlässige Reagentien benutzte er Jodkaliumkleisterpapier, Thalliumoxydulpapier und Brucinpapier.

Zweitens untersuchte er den durch schnelle Verbrennung polarisirten Sauerstoff, und wiederholte dazu die Versuche von Than, Löw und Kolbe. Bei letzterem Versuche fand er Nebel, welche ungeändert durch Wasser gingen, Jodkaliumkleisterpapier schnell blau färbten, auf Thalliumpapier aber wirkungslos waren. In dem Wasser war kein Wasserstoffperoxyd nachzuweisen, so dass Verf. es für möglich hält, diese Nebel seien eine andere Modification des Sauerstoffs als Ozon, nämlich Antozon. Er folgert aus seiner Untersuchung, dass bei schneller Verbrennung der Sauerstoff polarisirt wird, sei es zu Ozon oder zu Antozon, oder in Verbindung mit Wasserstoff und Stickstoff, zu Wasserstoffperoxyd und salpetriger Säure.

Auch bei langsamer Verbrennung, z. B. wenn ein erwärmter Glasstab in einen mit Aetherdampf und Luft gefüllten Kolben gebracht wird, ein Versuch von Odling herrührend, fand Verf. den Sauerstoff activ, namentlich wurde Wasserstoffperoxyd nachgewiesen, jedoch ist es seiner Meinung nach voreilig, die Oxydation einem der drei decisiv zuzuschreiben, ob Ozon, Antozon oder Wasserstoffperoxyd. Versuche, wobei statt Aether Amylen, Aldehyd und Petroleumäther genommen wurde, gaben gleiches Resultat.

K. H. Mertens hat einen Uebelstand, welcher an dem Knopschen Verfahren der Zuckerbestimmung haftet, zu beseitigen versucht. Die Betupfung eines Schwefelammoniumpapierchens setzt eisenfreie Materialien voraus, was schwer zu verwirklichen sei. Verf. hat eine Modification des obigen Verfahren vorgeschlagen, wobei zu überschüssiger, kochender, alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge Glycoselösung gesetzt wird. Man lässt nun erkalten, setzt Wasser hinzu bis zu einem bestimmten Volum, und titirt das darin enthaltene Cyankalium mittelst Silbernitrat. Die alkalische Cyanquecksilberlösung enthält aber schon Cyankalium, man titirt dessen Menge in einem Theile der Lösung, wozu sie gekocht und zu einem bestimmten Volum verdünnt wird, und bringt diese in Rechnung bei der Zuckerbestimmung. Die vom Verf. zugefügten Belege zeigen, dass mittelst dieses Verfahrens eine ebenso grosse Genauigkeit erreicht wird, als mit dem Fehling'schen.

Ihr Correspondent hat (Dezember 1871) die von O. Löw angegebene Reaction des Schwefelkaliums auf Kupfersulfat auch für andere Salze und andere Flüssigkeiten untersucht. Nickelchlorid, Nickeloxydulsulfat, Quecksilberoxydulnitrat, Kobaltchlorür, Eisenvitriol, Quecksilberchlorid und Bleiacetat wurden durch KHS , auf ähnliche Weise wie Kupfersulfat, zu Metall reducirt, am besten wohl Nickel- und Kobaltsalze, wobei ein Metallskelett von beträchtlicher Festigkeit

zurückblieb. Die überstehende Flüssigkeit war gelb geworden, von mehrfach-Schwefelkalium. Zinksulfat war ganz in weisses Schwefelzink verwandelt, und auf dem Silbernitratkrystalle sass ein dünner Schwefelsilberüberzug und darunter ein äusserst dünnes Häutchen Silber. Bei Nickel- und Kobaltchlorür gelingt die Reduction so gut, dass zur Erhaltung kleiner Mengen dieser Metalle, vielleicht kein geeigneterer Weg zu finden ist.

Als ich auf diese Weise eine Jodkaliumlösung auf einige Salze einwirken liess, ergab sich ein negatives Resultat, jedoch Bleiacetat wurde in eine federförmige weisse Masse umgesetzt, welche beim Uebergiessen mit Wasser plötzlich gelb wurde und kein Kali enthielt, so dass es kein Kaliumbleijodid war, und nur ein heteromorphes Bleijodid sein konnte.

Eine Lösung von gelbem Kaliumchromat wurde durch Kupfersulfat, Silbernitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchlorid in Bichromat verwandelt. Bei Kupfersulfat war eine braune Kruste von basischem Kupferchromat um den Krystall. Beim Quecksilberoxydulsalze war unter einer Schicht von Quecksilberoxydulchromat eine ganze Krystallwarze von basischem Nitrat. Das Quecksilberchlorid war mit rothem Chromat überdeckt, und darunter war eine gelbe Schicht, wahrscheinlich von basischem Salze oder Oxyd. Bleiacetat war ganz unverändert geblieben, und Kobaltchlorür war alsbald ganz auseinandergefallen.

Eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes wurde auf Eisenoxydul-, Kupfer- und Zinksulfat gebracht. Bei dem Eisensalze war nach 12 Stunden die Flüssigkeit grün gefärbt und roch nach Cyanwasserstoffsäure. Auf dem Krystalle fanden sich drei Schichten, eine blaue, eine grüne und eine braune. Die erste war Turnbull's Blau, die zweite hielt ich für Eisencyanürcyanid, die dritte für Eisenhydroxyd. Das Kupfer- und Zinksalz waren in Ferridcyanmetalle verwandelt.

A. Adrieenz hatte seine Untersuchungen über Benzol, Phenol, Monochlor- und Monobrombenzol, welche den Inhalt seiner Promotionschrift bilden, im Auszug der Section mitgetheilt. Er ist der Ansicht, dass Benzol Methylpentol ($C_5H_4.CH_2$) sein sollte, und stützte sich hierbei 1. auf die zwei Isomeren Anilin und Picolin, 2. auf das Vorkommen der Base Pyridin (C_5H_5N) in dem schweren Theeröl, die nach seiner Annahme zu den Verbindungen der aromatischen Reihe gehören sollte; 3. auf die Existenz von nur zwei Isomeren des Monochlor-, Monobrom- und Monojodanilins, während die Theorie Kekulé's drei voraussetzt; 4. auf das Vorkommen von nur zwei Nitroderivaten des Phenols, wiewohl auch hier die Theorie Kekulé's drei fordert.

Verf. verhehlt sich aber nicht, dass viele Thatsachen das Recht zu solcher Hypothese ihm streitig machen. Zunächst suchte er diese

Frage zu erledigen durch den Versuch zur Darstellung der Säure C_5H_3COHO , und weiter die Eigenschaften von Monochlor- und Monobrombenzol, aus Benzol und aus Phenol, einer ganz genauen Prüfung zu unterwerfen. Mit unübertroffener Sorgfalt hat Verf. reines Benzol aus rohem Benzol und aus Benzoesäure, und reines Phenol aus rohem Phenol bereitet. Die Thermometer zur Bestimmung der Siedepunkte, die Gewichte zur Bestimmung des specif. Gew. u. s. w. waren alle mit grosser Genauigkeit verfertigt; schade nur, dass die Grade des Ersteren nicht auf die des Luftthermometers reducirt sind. Verf. bestimmte den Siedepunkt des Benzols aus Theeröl zu $80^{\circ}.53-80^{\circ}.62$, des Benzols aus Benzoesäure zu $80^{\circ}.60-80^{\circ}.67$, und den Siedepunkt des Phenols zu $183^{\circ}.3-184.1$. Dieses wurde flüssig bei $37^{\circ}.8$ und wieder fest bei $34^{\circ}.3$. Bei der Bestimmung des spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen befand sich das Pycnometer in einem mittelst Dampf von constanter Zusammensetzung erhitzten Apparate, so dass die Temperatur auch constant blieb. Alle Wägungen waren auf den luftleeren Raum reducirt.

Tabelle der spec. Gew. und des Volums des Benzols aus Benzoesäure von 5 zu 5 Graden.¹⁾

Temperatur	Spec. Gew.	Volum
0	0.90023	1.
5	0.89502	1.00582
10	0.88982	1.01169
15	0.88462	1.01764
20	0.87940	1.02367
25	0.87417	1.02979
30	0.86891	1.03603
35	0.86362	1.04238
40	0.85829	1.04887
45	0.85291	1.05550
50	0.84748	1.06228
55	0.84198	1.06924
60	0.83642	1.07637
65	0.83078	1.08370
70	0.82505	1.09123
75	0.81923	1.09898
80	0.81331	1.10696

Das spec. Gew. des Benzols aus Theeröl war bei 0° 0.90122 und 0.90129.

Für Phenol wurde aus fünf Bestimmungen von $38^{\circ}.19-99^{\circ}.21$ folgende Tabelle berechnet.

¹⁾ Diese sind aus sieben Beobachtungen von 0° bis $77^{\circ}.37$, mittelst der von Kopp aufgestellten empirischen Formel berechnet.

Temperatur.	Spec. Gew.	Volum.
40	1.05433	1.01504
50	1.04663	1.02259
60	1.03804	1.03036
70	1.02890	1.04028
80	1.01950	1.04984
90	1.01015	1.05951
100	1.00116	1.06899

Der Brechungsindex des Benzols wurde mittelst eines Babinet'schen Goniometers für die Natriumlinie zu 1.4957 bestimmt, bei einer Temperatur von 15^o.2, sowohl für das aus Theeröl als aus Benzoesäure.

Um das Benzol zu oxydiren wurde eine saure Kaliumpermanganatlösung dazu gesetzt, und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Die rothe Flüssigkeit entfärbte sich nach einigen Tagen, nun wurde wieder Kaliumpermanganatlösung zugesetzt und so einige Male fortgefahren. Die so behandelte Flüssigkeit enthielt nur Ameisensäure. Die Oxydation mittelst einer wässrigen Permanganatlösung ging langsam von Statten. Das Benzol wurde abdestillirt, das Residuum abfiltrirt, das Filtrat mittelst Schwefelsäure sauer gemacht und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt eine Säure, die keine Benzoesäure war, wie sich aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid erwies. Verf. erhielt zu wenig zu ferneren Untersuchungen von dieser Säure. Ameisensäure war das andere Oxydationsprodukt.

Monochlorbenzol, aus Benzol und Phenol, wurde auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht. Der Siedepunkt des Ersteren war zwischen 131^o.5 und 131^o.97; der des zweiten zwischen 132^o.4 und 132^o.58, bei einem Barometerstand von 760 Millim.

Specif. Gewicht:

Aus Benzol.		Aus Phenol.	
0 ^o	1.12855	0 ^o	1.12818
9 ^o .79	1.11807	12 ^o .93	1.11421
22 ^o .43	1.10467	20 ^o .96	1.10577
77 ^o .27	1.04428	73 ^o .15	1.04299

Der Brechungsindex für die Natriumlinie war für das Erste 1.528, für das Zweite 1.5255, bei 16^o.4.

Die Darstellung des Monobrombenzols gelang Verf. in genügender Menge nur aus Benzol; die Ausbeute aus Phenol war selbst zu gering zur Bestimmung des Siedepunktes, wiewohl 300 Gr. reines Phenol gebraucht wurden. Die nun folgenden Zahlen beziehen sich deshalb nur auf Monobrombenzol aus Benzol. Der Siedepunkt war gelegen zwischen 154^o.86 und 155.52. Das spec. Gew. war bei

0°	1.51768
11° 46'	1.50236
20° 96'	1.48977
77° 76'	1.41163

und der Brechungsindex für die Natriumlinie bei 15°. 1.5595.

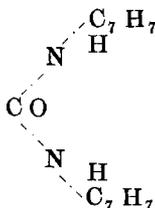
Verf. muss anerkennen, dass seine Versuche nur die Theorie Kekulé's bestätigen können, jedoch giebt er seine oben entwickelte Ansicht nicht auf, und sollten Untersuchungen über Pentachlorbenzol, Pyridin und Picolin darüber entscheiden, ob seine Ansicht falsch sei oder richtig. Leider hat der Tod den hoffnungsvollen jungen Mann hinweggerissen.

Amsterdam, 16. März 1873.

135. O. Meister, aus Zürich 29. März 1873.

Aus den Verhandlungen der Züricher Chemischen Gesellschaft im vergangenen Winter-Semester sind bereits zur ausführlichen Veröffentlichung in diesen Berichten gelangt: die Mittheilungen von Hrn. Dr. Abeljanz über die Einwirkung von metallischem Kalium auf Benzol-Naphtalin; Hrn. Prof. V. Meyer über Nitroverbindungen der Fettreihe (III. IV. und V. Mittheilung); Hrn. Prof. Weith über neue Reactionsverhältnisse des Cyanphenyls und Synthese der Benzol- und Toluylsäure aus den Senfölen; Hrn. Prof. Merz über neue Bildungsweisen der aromatischen Ketone; Hrn. Prof. Schultze über Untersuchung des Wollfetts. — Es bleiben für ein gedrängtes Referat noch folgende Original-Mittheilungen:

Hr. E. Girard hat auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz eine Reihe von Derivaten des Pseudotoluidins untersucht. Des Entstehens von Dipseudotolylsulcarbamid aus Pseudotoluidin und Schwefelkohlenstoff ist schon früher (diese Ber. IV, 985) gedacht worden. Die entsprechende Sauerstoffverbindung



das Dipseudotolylcarbamid wurde sowohl aus Pseudotoluidin und Kohlenstoffoxychlorid als auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Pseudotoluidin erhalten; es krystallisirt in schön weissen Nadeln. Mit