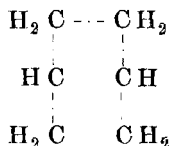


derselben Struktur wie  $C_3H_5$  in den Allyl-Verbindungen einschliesst. Die Strukturformel



für das Diallyl ist die einzige, welche von den Allyl- oder Acetylenartigen Eigenschaften seines durch Wasserstoff-Abspaltung entstehenden Derivates  $C_6H_6$  Rechenschaft gibt und sie erklärt.

Ich werde das Studium dieses neuen und eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs fortsetzen, und die Ehre haben, die Gesellschaft von den Resultaten meiner Untersuchungen in Kenntniss zu setzen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Analysen wurden von meinem Assistenten Hrn. Dr. Bischofinck ausgeführt.

Das Detail dieser Analysen und die Dampfdichte-Bestimmungen, sowie mehrere genauere Angaben finden sich in meiner in der Juli-Nummer des *Bull. de l'Acad. des Science de Bruxelles* dieses Jahres abgedruckten Abhandlung.

Loewen, 12. Juli 1873.

## Correspondenzen.

### 261. O. Meister, aus Zürich 9. Juli 1873.

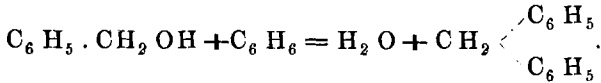
Von mehreren Mittheilungen, die Hr. Prof. V. Meyer der Züricher Chemischen Gesellschaft machte, sind bereits durch die HH. Verfasser in diesen Berichten veröffentlicht worden:

Bestimmung von Chloral durch Titiren von V. Meyer und Hrn. Haffter und eine vorläufige Mittheilung der HH. V. Meyer und Michler über eine Biazoxybenzoësäure; zu referiren bleibt mir über eine Synthese des Diphenylmethans, die Hr. Professor V. Meyer in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Wurster ausgeführt hat.

Die bewundernswürdigen Erfolge, welche Hr. Baeyer bei seinen auf einfacher Wasserentziehung durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur beruhenden Synthese erreichte, machte in ihnen den Wunsch rege, die Art und den Verlauf dieser Synthese aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Um nicht geradezu ein schon ausgeführtes Experiment zu wiederholen, sondern durch ihren Versuch gleichzeitig die Allgemeinheit der Baeyer'schen Methode zu prüfen, wählten sie als Ausgangsmaterial, nicht wie Baeyer den Formaldehyd, sondern den Benzylalkohol. Dieser wurde mit Benzol gemischt der

Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, die genau nach der Baeyer'schen Vorschrift mit Eisessig verdünnt war.

Die der Baeyer'schen Synthese völlig analoge Reaktion, welche Verff. mit Hrn. Baeyer's Zustimmung publiciren, verlief bei äusserer Abkühlung äusserst glatt und lieferte eine vortreffliche Ausbeute an Diphenylmethan, das nach folgender Gleichung entstand:



Dasselbe besass alle charakteristischen Eigenschaften des Benzylbenzols, den Geruch nach Orangen u. s. w. und erstarrte schon nach einmaliger Rectification zu einer prachtvollen, weissen Krystallmasse, die nach dem Abpressen den Schmelzpunkt des Diphenylmethans (25,5°) besass.

Gleichzeitig mit dem Diphenylmethan entstehen noch über 300° siedende feste Kohlenwasserstoffe die offenbar mit den von Zincke und Baeyer bei analogen Synthesen erhaltenen identisch sind. (Dibenzylbenzol u. s. w.); dieselben wurden nicht näher untersucht. Man sieht die 3 Reactionen: Einwirkung von Chlorbenzyl, Methylal und Benzylalkohol auf das Benzol verlaufen in genau derselben Weise.

Hr. Prof. V. Meyer sprach ferner über die Constitution der Benzolderivate, veranlasst durch die Bemerkungen von Hrn. Petersen über diesen Gegenstand, deren Haltlosigkeit er nachwies. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse besitzt nach Hrn. V. Meyer, folgende Zusammenstellung den bei weitem grössten Grad von Wahrscheinlichkeit:

Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure,
Salicylsäure,	Oxybenzoensäure,	Paraoxybenzoensäure,
Brenzkatechin	Hydrochinon	Resorcin.

Die früher allgemeine und auch von Hrn. Meyer gehegte Ansicht, dass Hydrochinon in die Reihe der 1,2 Verbindungen gehöre, hält derselbe nicht mehr für zulässig, da die Thatsachen übereinstimmend dem Brenzkatechin diesen Platz anweisen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Wurster hat Hr. Prof. V. Meyer salpetrigsaures Silber auf Aethylenjodür, Chlorjodäthylen, Jodessigäther einwirken lassen, ohne aber den gewünschten Erfolg zu erzielen; auch die Einwirkung von Chlorkohlensäure, Methyl und Aethyläther auf Natrium-Nitromethan, die von Kaliumacetat, Natron, Ammoniak und molekularem Silber auf Bromnitroäthan gab nicht den gewünschten Erfolg; über die entstehenden Produkte wollen sie später berichten.

Den Siedepunkt des Chlorjodäthylens fanden sie bei 137—138°

den des Chlorkohlensäure-Methyläthers, der bisher noch nicht bestimmt worden war, bei 66,5—67,5°.

In Fortsetzung früher begonnener Versuche liessen dieselben Jodäthyl auf Rhodansilber einwirken; sie erhielten gewöhnliches Rhodanäthyl (nicht Senföl) dessen Siedepunkt bei 141—142° lag. Da die Lehrbücher für Rhodanäthyl den Siedepunkt 146° angeben, so stellten sie Rhodanäthyl nach dem gewöhnlichen Verfahren dar und fanden dessen Siedepunkt in demselben Apparate an nämlichem Tage ebenfalls genau bei 141—142°; Wasser kochte in demselben Apparate am gleichen Tag wie gewöhnlich in Zürich bei 99°.

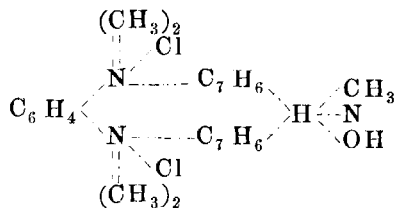
Die Publikation des Hrn. Gal in den *Compt. rend.* (Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumnitroäthan) veranlasst Hrn. Prof. Meyer zu erklären, dass er seine Untersuchungen über die Nitroverbindungen der Fettreihe noch fortsetzt, zu deren ungestörter Weiterführung er sich durch die erste Auffindung und seine bisherigen Untersuchungen derselben das Recht erworben zu haben glaubt. Die Arbeit des Hrn. Dr. Brunner über die Einwirkung von Jodbenzyl auf salpetrigsaures Silber, welche im Laboratorium des Hrn. Prof. Meyer ausgeführt wird, und welche zu unerwarteten Resultaten führt, geht ihrer Bendigung entgegen und wird bald mitgetheilt werden; Hr. Guhl hat das Nitrobutan dargestellt und wird demnächst darüber berichten; Hr. V. Meyer selbst ist, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Wurster gegenwärtig beschäftigt die Einwirkung von Chlorbenzyl, Jodessigäther und Methylenjodid auf Kaliumnitroäthan sowie die des salpetrigsauren Silbers auf das letztere Reagens und auf Aethylenjodid zu studiren.

Hr. H. Appenzeller hat im Laboratorium des Hrn. Professor E. Kopp ein wasserlösliches Methylenanilingrün untersucht, das von der Farbenfabrik der HH. Bindschedler und Busch in Basel in durch prachtvolle Nuance, Reinheit und vollendete Krystallisation ausgezeichnete Form in den Handel gebracht wird. Die Ergebnisse der Analyse führen zu der Formel:

$$C_{25} H_{33} N_3 O Cl_4 Zn = C_{20} H_{16} (CH_3)_5 Cl_2 N_3, H_2 O + Zn Cl_2$$

indem sich der Farbstoff betrachten lässt als das Doppelsalz von Chlorzink mit einem Grün, welches von dem Jodgrün der HH. Hofmann und Girard  $C_{20} H_{16} (CH_3)_3 N_3, 2CH_3 JH_2 O$  nur durch die Ersetzung von Jod durch Chlor sich unterscheidet. Das Chlor kann ohne Aenderung der grünen Nüance gegen den Salpetersäurerest  $NO_3$  ausgetauscht werden durch Digeriren mit  $AgNO_3$ ; durch Säuren wird die grüne Lösung gelbbraun, wird aber selbst bei der Temperatur des Wasserbades selbst von Salpetersäure nicht tiefer verändert, durch grossen Wasserzusatz wird die ursprüngliche Färbung jedesmal wieder regenerirt. Das eine Molekül Wasser, das erst nach Tage langem Stehen im Vacuum weggeht, muss als Constitutionswasser

aufgefasst werden, und ergibt sich daher für das Methylanilingrün folgende Constitutionsformel:



Hr. Prof. V. Merz hat mit Hrn. Grucarevic die Versuche über die Einwirkung von aromatischen Säurechlorüren auf aromatische Kohlenwasserstoffe fortgesetzt.

$\alpha$  Naphthylphenylketon entsteht auch direkt aus Naphtalin und Benzoylchlorür, wenn dieses etwas Benzoesäure und Chlorphosphor enthält, daneben tritt etwas  $\beta$  Naphthylphenylketon auf.

Werden Naphtalin und  $\alpha$  Naphtoylchlorür mit etwas Zink erhitzt, so bildet sich dasselbe Keton, welches aus Naphtalin und  $\alpha$  Naphtholsäure erhalten werden kann; derselbe Körper lässt sich auch aus Quecksilberdinaphtyl und  $\beta$  Naphtoylchlorür darstellen; er ist daher nicht  $\alpha_2$  Dinaphtylketon sondern als  $\alpha\beta$  Dinaphtylketon zu bezeichnen.

$\beta$  Naphtoylchlorür und Naphtalin lieferten nach dem üblichen Verfahren ein feinnadliges Keton, welches sich durch Umkrystallisiren aus einer Chloroform-Aether-Mischung, wenn die zuerst anschiessenden Partien besonders gesammelt wurden, in einen mehr nadligen und einen mehr blättrigen Theil trennen liess. Die Schmelzpunkte lagen bei circa 125° und 164°. Auch das aus  $\beta$  Naphtholsäure und Naphtalin erhaltene Produkt war in 2 solche Theile zu scheiden. Die Trennung gelingt übrigens durch abgestufte Krystallisation, während das einfache Umkrystallisiren, wie früher mitgetheilt wurde, die Natur der Substanz, namentlich ihren Schmelzpunkt nicht ändert.

Hr. Prof. W. Weith hat in der Absicht Aminbasen in vereinfachter Weise darzustellen verschiedene Säureamide mit Alkoholaten reagiren lassen. Die betreffenden Versuche blieben indessen ohne den gewünschten Erfolg. So lieferte z. B. Oxamid beim Destilliren mit Natriumäthylat oder Phenolnatrium (aus Phenol und Metall) und Phenolkalium (aus Phenol und KOH) keine Spur von Aethylamin resp. Anilin, — es wurde in diesen Fällen nur Ammoniak neben Cyankalium resp. Cyannatrium erhalten. Beträchtliche Mengen von Cyankalium bilden sich beim Erhitzen von Oxamid mit Kaliumhydrat.

Auch Harnstoff lieferte mit Natriumäthylat keine Spur von Aethylamin — die einzig entstandene flüchtige Base war Ammoniak. Als Acetanilid mit Natriumphenylat destillirt wurde, entstanden unter anderem Pheuyl, Anilin, Aceton und sehr geringe Mengen eines

festen krystallinischen Körpers, dessen Benzollösung durch Salzsäuregas gefällt wurde, und der die Hofmann'sche Diphenylamin-Reaktion gab. Nicht günstiger war das Resultat als Sulfocarbanilid mit Natriumphenylat erhitzt wurde. Aus 30 Grm. Sulfocarbanilid konnte man nur soviel eines festen schwach basischen Körpers erhalten, dass eben die Salpeter-Salzsäure-Reaktion mit Erfolg angestellt werden konnte. Bei diesen Reactionen bilden sich somit höchstens Spuren von Diphenylamin.

Um die zeitraubende Darstellung der aromatischen Schwefelharnstoffe abzukürzen, lässt Hr. Prof. Weith gleichzeitig mit Schwefelkohlenstoff als  $H_2S$  entziehendes Mittel Kaliumhydrat auf eine alkoholische Anilinlösung einwirken. Unter Anwendung von 1 Molekül KOH auf 1 Molekül Basis und überschüssigen Schwefelkohlenstoff kann die Reaction durch einstündiges Erhitzen vollendet werden; die in salzsaures Wasser gegossene alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Wegkochen des Weingeistes Schwefelharnstoff, der durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird; die Ausbeute ist ebenso günstig wie bei dem bis jetzt gebräuchlichen Verfahren: Anilin lieferte z. B. 80 pCt. Sulfocarbanilid von  $144^{\circ}$  Schmelzpunkt. — Ausser Sulfocarbanilid wurden nach dieser Methode die Sulfocarbtoluide und das Dicarboxylsulfocarbanilid dargestellt.

Zur Ergänzung seiner bereits in diesen Berichten publicirten Mittheilung über Entschwefelung der Sulfoharnstoffe hat Hr. Prof. Weith nachgewiesen, dass auch Sulfocarbnaphthalid beim Erhitzen mit Kupferpulver unter andern ein Nitril und zwar, wie zu erwarten, das  $\alpha$  Cyannaphthalin liefert. Das erhaltene Nitril wurde durch Salzsäure von mitgebildetem Naphtylamin befreit und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die daraus durch Verseifen gewonnene  $\alpha$  Naphtholsäure hatte den richtigen Schmelzpunkt  $161^{\circ}$ . Die Analyse ihres Calciumsalzes führte zur Formel:  $(C_{11} H_7 O_2)_2 Ca + 2 H_2 O$ .

## 262. A. Henninger, aus Paris 15. Juli 1873.

Academie, Sitzung vom 23. Juni.

Hr. M. Berthelot hat die Auflösung des Chlors in Wasser und die Oxydation verschiedener Salze durch Chlor thermisch untersucht und ist dabei zu ganz unerwarteten Resultaten gelangt. Die durch das Calorimeter gefundene Auflösungswärme des Chlors ist nicht constant, sondern variirt von  $+ 1.64$  bis  $+ 3.77$  Cal.

Hr. Berthelot erklärt diese Thatsache, indem er annimmt, dass das Chlor das Wasser zersetzt und Salzsäure und Sauerstoffverbindungen des Chlors erzeugt. Er hat sich vergewissert, dass die Re-