

Schwarze, pechartige und pechglänzende Masse, schwerer als das vorige. Strich dunkelbraun.

Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren, Kochsalzlösungen, Kochsalzlösungen mit Salzsäure angesäuert.

Löslich 1) in Alkalien, auch Ammoniak, mit brauner Farbe, ohne Dichroismus. Beim Verdünnen nicht verändert. Säuren fallen braun in Flocken.

Calcium- und Bariumsalze fallen in braunen Flocken.

2) In phosphorsauren- und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe.

3) In säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe.

Optisch ist dieser Farbstoff sehr wenig hervorstechend charakterisirt.

Keine Lösung zeigt, auch auf Zinksalzzusatz, Dichroismus.

In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen *D* und *E* und ein solcher vor *F* nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

Das Violett und Blau wird sehr stark absorhirt, so dass es schwer ist, auch durch sehr vorsichtiges Verdünnen ein klares Spectrum zu gewinnen.

Einen Zusammenhang beider Farbstoffe mit dem Hämatin glaube ich zunächst in den analytischen Resultaten zu finden: denn es steht jedenfalls, wenn auch sonst die von mir aufgestellten Formeln vielleicht noch correcturfähig, C zu N in dem Verhältniss, wie im Hämatin

$$C : N = 68 : 8.$$

Ferner liefern beide Farbstoffe bei trockner Destillation auch in den kleinen Mengen, wie ich sie anwenden konnte, ebenso wie die von Hoppe-Seyler untersuchten Hämatin-Derivate ein Destillat, welches sehr schön die Pyrrol-Reactionen zeigt.

Ueber die pathologischen Verhältnisse, welche diese Missbildung des Blutfarbstoffs veranlassen und über die mögliche Art seiner Degeneration, werde ich an anderer Stelle, so weit möglich berichten, doch sind nach dieser Richtung hin wenig Anknüpfungspunkte vorhanden.

Greifswald, Universitäts-Laboratorium, 4. August 1874.

#### 344. F. Baumstark: Eigenthümliche Bildung einer Aethyliden-Verbindung.

(Eingegangen am 7. August.)

Bei der Darstellung von Jodäthylen durch Einleiten von Aethylen in alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung, wobei es zweckmässig erschien, auf 65° zu erwärmen, wurde das Auftreten eines eigenthümlichen, senföartigen Geruches bemerkt, der auch hartnäckig den gewaschenen Jodäthylen-Krystallen anhaftete. Wurde die

vom Jodäthylen abgegossene Mutterlauge mit Wasser vermischt, so schied sich ein schweres Oel von dem gleichen Geruche ab. Es wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt. Es ging fast constant bei  $155^{\circ}$  über.

Die Analysen führten zur Formel  $C_4 H_9 J O$ .

Diese Formel verlangt:

$$C = 24.0; H = 4.5; J = 63.5;$$

gefunden waren:

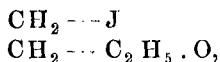
$$C = 23.82; H = 4.30; J = 63.16.$$

Die Verbindung ist frisch bereitet ein wasserklares Oel, das sich aber sehr bald am Lichte gelb und endlich braun färbt. Sie besitzt einen eigenthümlichen süßlichen, betäubenden, senföartigen Geruch. Die Dämpfe erzeugen Schwindel und Kopfschmerzen. Der Geschmack ist brennend, nicht süß. Sie ist schwerer als Wasser und unlöslich darin, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Siedepunkt liegt zwischen  $154$ — $156^{\circ}$ , war aber bis jetzt wegen geringer Zersetzung beim Destilliren nicht genau zu bestimmen. Trotz des hohen Siedepunktes verdampft die Substanz sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur und geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen rasch und vollständig, mit den Aetherdämpfen in ziemlicher Menge über.

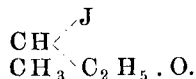
Die Verbindung entsteht durch Einwirkung des Jodäthylen auf Alkohol bei  $70^{\circ}$ , denn ein Versuch zeigte, dass sie sich aus reinem Jodäthylen und Alkohol bei dieser Temperatur bilde. Zugleich wurde bei diesem Versuch das Entweichen von Aethylen und die Abscheidung von Jod constatirt.

Die beste Methode der Darstellung ist die, dass man in alkoholische, überflüssiges Jod enthaltende Jodlösung bei  $60$ — $65^{\circ}$  Aethylen leitet, bis das Jod verschwunden (Jodäthylenbildung), dann ohne Aethylenstrom auf  $70$ — $75^{\circ}$  erwärmt, bis keine Gasentwicklung (Aethylen) mehr wahrnehmbar. Man trägt auf's Neue Jod ein und wiederholt den ganzen Process mehrmals. Mit Wasser scheidet man das Oel ab, wäscht wiederholt damit, bis möglichst aller Alkohol entfernt ist, um die Bildung von Jodoform beim Waschen mit Natronlauge zu vermeiden, und reinigt dann, wie schon angegeben ist; oder man destillirt nach der Entfernung des Alkohols durch Wasser mit Natronlauge, entwässert und rectificirt das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel. Hierbei wurde die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass, wenn das Produkt noch Jodoform enthielt, auch die kleinsten Mengen desselben auf Eisessigzusatz sofort in so schön ausgebildeten Krystallen herausfielen, wie man sie sonst niemals erhält. Die Ausbeute an reiner Verbindung entspricht aber immer lange nicht dem Aufwand an Jod und Aethylen.

Es lag nahe, an eine rationelle Formel:



also das Jodür des Monäthylglycoläthers zu denken; die studirten Zersetzungen aber zeigten, dass es eine Aethylidenverbindung, wahrscheinlich das Jodür des Acetals ist:



Natriumamalgam scheint ohne Wirkung zu sein, denn, wenn auch das Jod fortgenommen wird, so dauert es doch so lange, dass in derselben Zeit vollständig durch freiwillige Zersetzung dasselbe herauszutreten kann.

Mit Kalilauge im Rohre auf  $150^{\circ}$  erhitzt, tritt keine Veränderung ein.

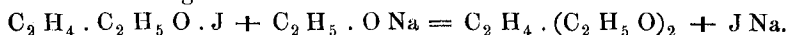
Wenn man mit Natriumalkoholat im Rohre auf  $150^{\circ}$  erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen kein Druck. Der Inhalt, mit Chlorcalcium fast gesättigt, liefert von  $95-106^{\circ}$  ein eigenthümlich riechendes Destillat. Nachdem wiederholt über Chlorcalcium destillirt worden, konnte mit wässriger concentrirter Chlorcalciumlösung ein Oel abgeschieden werden, von angenehmem, aldehydartigen Geruch; leichter als Wasser; Siedepunkt zwischen  $95-105^{\circ}$ .

Die Analysen führten zur Formel des Acetals  $\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{O}_2$ :

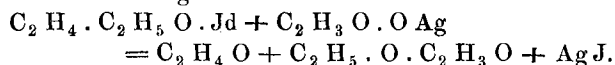
	Gefunden.	Berechnet.
C	60.59	61.01
H	12.21	11.86.

Die Differenz im analytischen Befunde mit dem Verlangten erklärt sich aus der grossen Schwierigkeit, kleine Mengen Acetal aus grösseren Mengen Alkohols zu isoliren und davon ganz zu befreien.

Die Bildung des Acetals ist leicht verständlich:

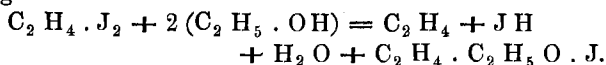


Sie ist aber niemals eine glatte. Es tritt daneben immer Aldehyd und Aether auf, welche übergehen, wenn man den Röhreninhalt direct im Wasserbade erwärmt. Aldehyd konnte durch seine Reactionen erkannt werden; der Aethergeruch war kaum wahrnehmbar. Jedoch trat deutlich der Essigäthergeruch auf, neben einem aldehydhaltigen Destillat, wenn mit essigsauerm Silberoxyd anstatt mit Natriumalkoholat zersetzt wurde. Es könnte diese Zersetzung ausgedrückt sein durch die Gleichung:



Ueber die Art der Bildung der Verbindung ein feststehendes Urtheil zu fällen, ist nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen wohl noch nicht möglich. Jedenfalls legt das bei der Bildung derselben stattfindende Zerfallen des Jodäthylens den Gedanken nahe, dass sie

bedingt sei durch Jod im Entstehungsmomente, etwa nach folgender Gleichung:



Greifswald, Universitäts-Laboratorium, den 4. August 1874.

### 345. Rudolph Fittig und Ernst Mager: Beiträge zur Entscheidung derstellungsfrage in der aromatischen Gruppe.

(Eingegangen am 7. August.)

Der Eine von uns hat vor Kurzem (diese Ber. VII, 181) eine Zusammenstellung der einfacheren Disstitutionsprodukte des Benzols publizirt, wie sie sich aus den meisten und besten der seitherigen Untersuchungen ergibt. Dabei wurde indess bemerkt, dass noch Widersprüche vorhanden seien, und die Hoffnung ausgesprochen, dass diese durch die bereits begonnene Wiederholung der Versuche verschwinden würden.

Zu unserer persönlichen Informirung lag uns daran, einmal dieselben Reactionen vom Benzol bis zu den Dioxybenzolen in allen drei Reihen neben einander genau zu studiren und dabei namentlich auf den Verlauf der Reactionen und die etwa gebildeten Nebenprodukte sorgfältig Rücksicht zu nehmen. Wir theilen heute das erste Bruchstück dieser Arbeit, die längere Zeit in Anspruch nehmen wird, mit.

#### I. Para-Reihe.

1. Nitrobrombenzol. Die Nitrirung des Brombenzols wurde nach den Angaben von Zincke und Walker ausgeführt. Die beiden isomeren Verbindungen lassen sich, wegen ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Alkohol, ziemlich leicht von einander trennen und vollständig rein erhalten.

Eigenschaften: Lange, fast farblose, haarfeine Nadeln, in kaltem Alkohol schwer löslich. Schmelzp. 126—127°, Siedep. 255—256°<sup>1)</sup>. Destillirt ohne Zersetzung.

2. Bromanilin. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Destillation der mit Natronlauge versetzten Lösung erhalten und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

<sup>1)</sup> Unsere Beobachtungen über die Eigenschaften der Verbindungen stimmen nicht genau mit denen früherer Beobachter überein. Wir bemerken, dass wir auf die Reinigung die allergrösste Sorgfalt verwandt haben. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente ein Geisler'sches Thermometer, dessen Nullpunkt und 100°-Punkt richtig war. Die Siedepunkte wurden mit einem Geisler'schen Thermometer nach Zincke bestimmt, bei denen immer der ganze Quecksilberfaden in Dampf war. Die Bestimmungen wurden regelmässig mit Präparaten von verschiedenen Bereitungen, mit verschiedenen Krystallisationen etc. wiederholt.