

Bringt man aber nur eine Spur fertig ausgebildeter Bierhefe in diese Lösung, so geht die Hefevermehrung mit Leichtigkeit vor sich. Es wäre indessen überflüssig, noch weitere Beispiele anzuführen, denn Thatsachen, die richtig beobachtet sind, können einander nicht widersprechen. Die Theorien haben sich den Thatsachen, nicht diese jenen unterzuordnen. Dass entwickelte Hefe sich auch ohne freien Sauerstoff vermehrt, habe ich, wie bereits oben auseinander gesetzt, nach schärfster Methode erwiesen; dass aber andererseits Hefekeime ohne freien Sauerstoff sich nicht entwickeln können, ergiebt sich nicht bloss aus meinen, sondern auch aus den bekannten Versuchen Gay-Lussac's, der zerquetschte Trauben bei Ausschluss der Luft nicht in Gährung gerathen sah, obwohl hier offenbar die Anwesenheit von Hefekeimen nicht ausgeschlossen war; ferner aus ähnlichen Versuchen von Döpping und Struve mit halb zertrümmerten Trauben (d. Ber. VII, 1402).

Die schliessliche Behauptung des Hrn. Brefeld, es sei zwecklos, dass sich Chemiker mit physiologischen Fragen befassen, ist nicht weniger kühn und unbegründet, als die vorhergehenden. Hr. Brefeld, der bisher Morphologe war, hat erst seit sehr kurzer Zeit Debüts in experimenteller Physiologie gegeben, von denen wir oben einige Proben kennen gelernt haben. Es ist nicht anzunehmen, dass sich die Chemiker durch sein Ausweisungsdecret abhalten lassen werden, das Gebiet der Physiologie auch fernerhin zeitweise zu betreten.

Breslau, 15. Decbr. 1874.

### 503. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber isomere Dichlorbenzole.

(Eingegangen am 28. December.)

Auf S. 1398 des VII. Jahrgangs dieser Berichte theilten wir mit, beim Chloriren von Benzol ein flüssiges Dichlorbenzol erhalten zu haben, das uns identisch zu sein schien mit o-Dichlorbenzol (aus flüssigem Chlorphenol und  $\text{PCl}_5$ ). Nur das Verhalten gegen Salpetersäure war verschieden, o-Dichlorbenzol nitrirte sich leicht und gab ein bei  $43^\circ$  schmelzendes Nitroderivat. Aus dem flüssigen Dichlorbenzol erhielten wir aber nur flüssige, braune Produkte. Ein einfacher Versuch ergab uns die Lösung des Widerspruches.

Uebergiesst man flüssiges Dichlorbenzol (so wollen wir das durch directes Chloriren des Benzols erhaltene Produkt bezeichnen) mit mässig rauchender Schwefelsäure und erwärmt, so löst sich das o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  leicht auf. Das feste p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  verbindet sich mit einer solchen Säure nur nach anhaltendem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf  $230^\circ$  und auch dann nur unvollständig. Wird nun die

Lösung des flüssigen  $C_6H_4Cl_2$  in der Schwefelsäure mit Wasser versetzt, so fällt sofort krystallisirendes  $p-C_6H_4Cl_2$  heraus. Das bloß durch Destillation und Ausfrieren gereinigte flüssige  $C_6H_4Cl_2$  hält also noch viel festes  $p-C_6H_4Cl_2$  gelöst. Man entfernt aus der Lösung die freie Schwefelsäure durch Baryt und erhitzt die freie Dichlorbenzol-Sulfosäure  $C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3H$  im Oelbade. Es entweicht  $C_6H_4Cl_2$ , das man mit Alkali wäscht und destillirt. Es ging bis zum letzten Tropfen bei  $179^\circ$  über und erwies sich als völlig identisch mit  $o$ -Dichlorbenzol. Die Salpetersäure wirkte nun glatt und ruhig darauf ein und wir erhielten das bei  $43^\circ$  schmelzende  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ .

Wir haben die Identität des flüssigen Dichlorbenzols mit  $o-C_6H_4Cl_2$  ausserdem noch festgestellt durch ein genaues Vergleichen der beiden Sulfosäuren. Alle untersuchten Salze zeigten genau dieselbe Krystallform und Löslichkeit und denselben Wassergehalt. Wir führen daher nur deren Formeln an. Barytsalz  $(C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$  Blättchen, in Wasser wenig löslich; Bleisalz  $(C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Pb + 2H_2O$  Nadeln, in kaltem Wasser noch weniger löslich; Kalksalz  $C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Ca + 2H_2O$  seidenglänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Zum Ueberfluss haben wir auch noch das  $m$ -Dichlorbenzol (aus Dinitrobenzol) dargestellt und dessen Sulfosäure untersucht.  $m-C_6H_4Cl_2$  siedet bei  $172^\circ$  (Thermometer im Dampf); spec. Gew. bei  $0^\circ = 1.307$ . Das Barytsalz der  $m$ -Dichlorbenzolsulfosäure  $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ba + H_2O$  bildet kurze, dicke Nadeln. Es verliert das Krystallwasser nicht im Exsiccator, sondern erst bei  $185^\circ$  vollständig. 100 Thl. Wasser lösen bei  $14.8^\circ$  2.65 Thl. wasserfreies Salz. Bleisalz  $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$  glänzende, kurze Nadeln, verliert über Schwefelsäure zwei Mol.  $H_2O$ , das dritte erst bei  $180^\circ$ . Es ist in Wasser viel löslicher als das  $o$ -Salz. Kalksalz  $(C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Ca + 2H_2O$  glänzende Nadeln, verliert kein Wasser über Schwefelsäure; in Wasser sehr leicht löslich.

Beim Lösen von  $m-C_6H_4Cl_2$  in Salpetersäure (1.52) bildet sich nur ein Mononitro-Derivat, das aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei  $33^\circ$  schmelzen. Formel  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ .

Die völlig ausser Zweifel gesetzte Verschiedenheit des flüssigen Dichlorbenzols vom  $m-C_6H_4Cl_2$  stand in auffallendem Widerspruch zu der in letzter Zeit namentlich von Wurster und Grubenmann (S. 416 dieses Jahrgangs) vertretenen Ansicht der Identität des flüssigen Dibrombenzols Riese's mit dem  $m-C_6H_4Br_2$ ; wir haben deshalb weitere Vergleiche der gechlorten Derivate des Benzols und Anilins mit den entsprechenden gebromten Derivaten angestellt, ausnahmslos aber eine völlige Uebereinstimmung im Verhalten beobachtet.

Festes  $p$ -Chloranilin wurde mit Chloracetyl in die Acetylverbin-

ung übergeführt. Letztere krystallisirt aus Essigsäure in langen, dicken Nadeln, die bei  $172.5^{\circ}$  schmelzen. Durch Salpeter-Schwefelsäure wurde daraus ein Nitroderivat bereitet und dieses durch Kochen mit Soda zerlegt. Das so erhaltene Chlornitro-Anilin  $C_6H_3Cl(NO_2).NH_2$  krystallisirt am schönsten aus Ligroin, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, in orangegelben, flachen Nadeln, die bei  $115^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol, Aether und Essigsäure löst es sich leicht, in  $CS_2$  wenig in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Aus der Lösung in conc. HCl wird es durch Wasser gefällt.

Dasselbe Chlornitro-Anilin entsteht, wenn man  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  Schm.  $54.5^{\circ}$  (aus festem  $C_6H_4Cl_2$ ) mit alkoholischem Ammoniak auf  $210-220^{\circ}$  erhitzt. Die Reaction verläuft sehr glatt<sup>1)</sup>, während bei der entsprechenden Bromverbindung viel harzige Substanz entstehen soll. Durch Behandeln dieses Chlornitro-Anilins mit salpetriger Säure und Alkohol erhält man m- $C_6H_4Cl(NO_2)$ , dieselbe Verbindung wie aus Dinitro-Benzol. m- $C_6H_4Cl(NO_2)$  schmilzt bei  $46^{\circ}$  und siedet unzersetzt bei  $233^{\circ}$  (Therm. im Dampf). Wir haben daraus das flüssige m-Chloranilin dargestellt.

Der einfachste Weg zur Bereitung des m-Dichlorbenzols ist die Zerlegung des zweifach gechlorten Anilins. Führt man die Chlorirung des Acetanilids in wässriger Lösung aus, wie es Griess vorschreibt und auch Witt<sup>2)</sup> ausgeführt hat, so lässt sich die Bildung schmieriger Massen nicht vermeiden. Wir lösten 100 Gr. Acetanilid in einem Gemisch von 525 CC. Eisessig und 350 CC. Wasser unter Erwärmen und leiten die theoretische Menge Chlor ein. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und scheidet Dichloracetanilid aus, dem etwas Monochloracetanilid beigemischt ist. Man filtrirt den Niederschlag ab und zerlegt ihn durch Kochen mit Alkali. Das Dichloranilin wird in der bekannten, von Griess angegebenen Weise, vom Monochlor-Anilin befreit. Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende.

Dichloranilin schmilzt bei  $63^{\circ}$  und siedet unzersetzt bei  $245^{\circ}$  (Therm. im Dampf). Witt giebt den Schmelzpunkt bei  $62.5^{\circ}$  und den (wahrscheinlich nicht corrigirten) Siedepunkt bei  $239^{\circ}$  an. Aus schwachem Alkohol krystallisirt das Dichloranilin in prächtigen, langen, seideglänzenden Nadeln.

Bei der Einwirkung von Salpetrigäther giebt Dichloranilin m-Dichlorbenzol. Wir haben die Natur dieses Körpers festgestellt durch Darstellung des bei  $33^{\circ}$  schmelzenden  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  und eine genaue Untersuchung der Salze der Sulfosäure  $C_6H_3Cl_2.SO_3H$ . Es ergab sich eine völlige Identität im Verhalten beider Dichlorbenzole.

Wie man aus Obigem ersieht, bestätigen unsere Versuche alle

<sup>1)</sup> Vergl. Laubenheimer. Diese Ber. VII, 1601.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1601.

Beobachtungen, welche V. Meyer, Stüber, Wurster u. A. an den Bromderivaten des Benzols und Anilins gemacht haben mit Ausnahme der Constitution des flüssigen Dibrombenzols. Im Begriffe, diesen einzigen Widerspruch durch das Experiment zu lösen, erhielten wir die willkommene Nachricht<sup>1)</sup>, dass V. Meyer die Verschiedenheit des flüssigen Dibrombenzols vom  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  festgestellt hat. Die in unserer Abhandlung nieergelegten Erfahrungen werden es nun leicht machen, auch das flüssige Dibrombenzol — die Ortho-Verbindung — rein darzustellen.

Wir haben unsere Beobachtungen in den Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom 19./7. Nov. und 17/5. Dec. vorgetragen.

St. Petersburg, d. 22./10. Dec. 1874.

#### 504. Friedrich C. G. Müller: Zweite Mittheilung über die Diffusion der Gase durch die Wandung der Seifenblasen.

(Eingegangen am 28. December.)

In No. 15 dieser Berichte findet man die erste Mittheilung über diesen Gegenstand. Heute theile ich zuerst eine Abänderung des dort beschriebenen Experimentes mit, welche sich durch Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung empfiehlt und zugleich einen überraschenden Vorlesungsversuch darbietet. Man spannt ebenfalls eine Glasglocke mit der Oeffnung nach unten in ein Stativ und füllt sie mit Leuchtgas. Dann schiebt man das Rohr mit einer lufteerfüllten Seifenblase unter und klemmt es zur Sicherheit in ein kleines Stativ. Nach einer halben Minute wird die Blase ein brennbares Gemisch von Leuchtgas und Luft enthalten. Um dies zu demonstrieren, entfernt man den das Rohr schliessenden Schlauch mit Quetschhahn. Wie bekannt, zieht sich die Blase wie ein elastischer Kautschukballon langsam zusammen und treibt ihren Inhalt aus dem Rohr hinaus. Nähert man nun dem in eine Spitze von 1 Mm. Dicke ausgezogenen Ende des Rohrs eine Flamme, so entzündet sich das ausströmende Gas, und es wird ein kleines Flämmchen sichtbar, welches etwa 10 Secunden brennt. Dasselbe ist freilich nicht weithin sichtbar, sein Vorhandensein lässt sich aber einfach dadurch zeigen, dass man ein Hölzchen daran entzündet. Der Versuch ist in dieser Weise deshalb leichter auszuführen, weil man die Blase nicht wieder unter der Glocke fortzunehmen braucht, wobei sie leicht zerplatzt. Ferner besorgt man das Aufblasen erst in der Glocke, wenn das zuvor in Seifenbrühe getauchte Rohr festgeklemmt ist. Auch kann man die Blase dreist 5 Ctm. dick werden lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1560.