

dorff's Annalen, Bd. 127, p. 45 besprochen habe, sowie dass ein ausführlicher Auszug aus meiner Arbeit in dem Buche zu finden ist, aus welcher man Nachrichten über die vorhandene Literatur am sichersten zu schöpfen pflegt, wenn man eine Arbeit im Gebiete des Galvanismus unternehmen will, in Wiedemann's Lehrbuch des Galvanismus, 2. Auflage, Bd. 1, p. 506. —

Was den Inhalt der von Herrn Elsaesser bekannt gemachten Beobachtungen betrifft, so stimmen dieselben in der Hauptsache mit den meinigen überein, nur geben sie keine Rechenschaft über die Rolle, welche der auch von ihm beobachtete, schwarze Ueberzug spielt, mit welchem sich das Magnesium als Anode in verdünnten Säuren und vielen Salzlösungen bedeckt. Die Nichtbeachtung des Umstandes, dass dieser schwarze Ueberzug, den ich für ein Suboxyd des Magnesiums erklärt habe, auch ausserhalb des Stromkreises Wasserstoff entwickelt und sich dabei in Magnesiahydrat verwandelt, ist auch wohl der Grund, weshalb die Menge des aufgelösten Magnesiums nicht immer der gesammten Menge des entwickelten Wasserstoffes äquivalent, sondern einmal beträchtlich zu gross gefunden wurde. Das Verhältniss der an beiden Elektroden entwickelten Wasserstoffmengen zu einander ist, wie ich angeben habe, bei Anwendung verschiedener Salzlösungen ganz variabel; bei verschiedenen Concentrationen der Bittersalzlösung fand auch Herr Elsaesser dieses Verhältniss ungleich und so gilt wohl die von ihm gemachte Angabe, dass an der Anode immer nur halb soviel Wasserstoff abgeschieden werde, als an der Kathode, nur für die gerade angewandte Concentration der Lösung.

In Bezug auf den ganzen Vorgang dieser abnormen Electrolyse, wie ich denselben auf Grund meiner Beobachtungen dargestellt habe, verweise ich auf meinen oben citirten Aufsatz.

München, im Januar 1877.

### 30. R. Dyckerhoff: Beiträge zur Kenntniss des gechlorten Acetophenons.

Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 23. Jan.; verl. in der Sitzung von Hr. Oppenheim.)

Die Fortsetzung der nach zwei früheren kurzen Mittheilungen schon in Gang befindlichen Untersuchungen über das in der Methylgruppe chlorirte, von Graebe zuerst dargestellte Acetophenon, welche ich auf Veranlassung des Herrn O. Wallach begonnen habe, hat folgende Resultate ergeben, die ich jetzt schon in noch nicht ganz abgerundeter Form veröffentliche, weil von anderer Seite in ähnlicher Richtung gearbeitet wird.

Wird eine alkoholische Lösung von molekularen Mengen des genannten Chlorids und von Sulfoeyankalium am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, so beginnt während einer vorübergehenden Rothfärbung der Flüssigkeit ziemlich rasch die Ausscheidung von Chlorkalium. Aus der von letzterem abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten lange, schöne Nadeln aus, welche in Alkohol, Aether, und Chloroform löslich, in Wasser unlöslich sind.

Aus einem der genannten Lösungsmittel mehrmals umkrystallisirt schmilzt die Substanz, welche gemäss den Analysen der Sulfoeyansäureäther  $C_6H_5 \cdot COCH_2S \cdot CN$  ist, bei  $72-73^\circ$ . Mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht, wird der Aether reducirt, was an dem stark auftretenden Mercaptangeruch zu erkennen war. Das erwartete Mercaptan  $C_6H_5 \cdot COCH_2SH$  zu isoliren, ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen.

Bei diesem Reductionsversuch wurde aber ein in allen Lösungsmitteln schwer löslicher Körper erhalten, welcher aus feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln bestand, bei  $203-204^\circ$  unter schwacher Bräunung schmolz und für den die Analysen dieselbe Zusammensetzung wie für den beschriebenen bei  $72-73^\circ$  schmelzenden Sulfoeyansäureäther ergab. Die Vermuthung, dass hier ein polymeres (oder vielleicht isomeres) Produkt des letzteren vorliege wurde dadurch bestätigt, dass der ursprüngliche Sulfoeyansäureäther durch Kochen mit Salzsäure in das höher schmelzende Produkt übergeführt wurde.

Diese Substanz hat die merkwürdige Eigenschaft sich in Natronlauge in der Kälte und in Ammoniak in der Wärme zu lösen. Aus beiden Lösungsmitteln kann sie durch Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil concentrirte auf 4 Theile Wasser) zerfällt der bei  $72-73^\circ$  schmelzende Aether schnell und vollständig unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Benzoesäure,

Bei den Versuchen mit  $KSH$ ,  $H_2O$  und  $HCl$  denselben Aether zu verseifen entstanden nur harzige Produkte.

Versuche, durch doppelten Umtausch an dem gechlorten Acetophenon mit Cyankalium, Cyanquecksilber, schwefligsaurem Ammoniak und Kaliumhydrosulfid zu gut charakterisirten Körpern zu gelangen, sind bis jetzt zu keinem befriedigenden Abschluss gekommen.

Sehr glatt verlief indess die Reaction des gechlorten Acetophenons mit Phosphorpentachlorid. In molekularem Verhältniss gemischt findet bei schwachem Erwärmen eine vollständige Verflüssigung der Masse statt.

Beim Destilliren ging unter beständiger Abspaltung von  $HCl$ , die sich auch während der Reaction stark entwickelt hatte, zunächst

ein Gemisch von  $\text{P Cl}_3$  und  $\text{P O Cl}_3$  über. Alsdann stieg das Thermometer rasch bis  $224^\circ$ . Zwischen  $225$  und  $231^\circ$  ging nun die Hauptmenge über. Aus den bis jetzt angeführten Analysen dieses Produkts scheint geschlossen werden zu müssen, dass dasselbe 2 Atome Chlor enthält und die Reaction nach folgenden 2 Gleichungen verlaufen ist:

- 1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl} + \text{P Cl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{P O Cl}_3$
- 2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl} = \text{CHCl} + \text{HCl}$

Zunächst wäre demnach ein Trichloräthylbenzol und aus diesem schon theilweise während der Reaction ein  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol entstanden, welches als Monosubstitutionsprodukt des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlorstyrols ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCl}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl} = \text{CH}_2$ ) aufgefasst werden kann.

Es war weiter zu vermuthen, dass mit diesem neuen Chlorid durch ein salzsäureentziehendes Mittel noch einmal  $\text{HCl}$  abgespalten wird und die bisher gemachten Versuche haben diese Voraussicht bestätigt. Wird die bei  $225$ — $230^\circ$  siedende Flüssigkeit mit alkoholischem  $\text{KOH}$  behandelt, so scheidet sich  $\text{KCl}$  aus und mit Wasserdämpfen lässt sich als Reactionsprodukt ein angenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel gewinnen, das mit Aether ausgeschüttelt und dann rectificirt nicht ganz constant siedet und dessen Analysen auch zeigten, dass das gebildete Produkt noch kein einheitliches sei. Das Reactionsprodukt enthielt noch Chlor, aber für den etwa zu erwartenden Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CCl}$  beträchtlich zu wenig, so dass gleichzeitig beim Kochen mit alkoholischem  $\text{KOH}$  ein Theil der Substanz in noch aufklärender Weise eine vollständige Entchlorung erlitten zu haben scheint. Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden sobald wie möglich gemacht werden.

### 31. W. Bornemann: Ueber Chlorjod.

Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen. (Eingegangen am 27. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem hat Hr. Schützenberger im Bulletin de la Société chimique (Heft vom 17. November 1876, p. 1), die Absicht ausgesprochen, eine eingehendere Untersuchung über Chlorjode zu unternehmen.

Da ich nun bereits seit längerer Zeit auf Veranlassung des Hrn. Lothar Meyer mit einer Arbeit über dieselben Körper beschäftigt bin, so sehe ich mich veranlasst, um unliebsamen Collisionen vorzubeugen, hier kurz die von mir bereits gewonnenen Resultate zu veröffentlichen. Meine Untersuchung verfolgte hauptsächlich den Zweck,