

Die besten Zahlen wurden durch Rechnung, die übrigen auf dem Wege des Experimentes bestimmt. Zur Erlangung der in der dritten Columne enthaltenen Zahlen wurde die Substanz mit Flusssäure aufgeschlossen.

Eine zweite, leider unvollendet gebliebene Analyse wurde mit dem Märzschlamme des nächstfolgenden Jahres (1873) ausgeführt. Dieser Schlamm enthielt:

41.17 pCt. in Salzsäure lösliche Bestandtheile, und
58.83 - - - - unlösliche -

Der lösliche Theil bestand aus:

Al_2O_3	12.23
Fe_2O_3	6.63
CaO	4.45
MgO	2.15
K_2O	0.82
Na_2O	0.93
CO_2 und Glühverlust		12.92

Im unlöslichen Theil wurden 51.09 pCt. Kieselsäure gefunden.

Im Julischlamme 1871 fand ich 12.89 pCt. Kohlensäure und 2.14 pCt. Wasser. Endlich fand Hr. Detsinyi im Junischlamme 1872 2.41 pCt. Wasser, 8.93 pCt. Kohlensäure und 2.32 pCt. organische Substanz. 40.02 pCt. dieses Schlammes waren in Salzsäure löslich und 59.98 pCt. unlöslich.

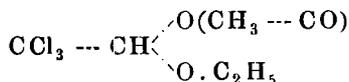
Aus all' diesen Daten folgt, dass die Zusammensetzung des Budapester Donauschlammes, wie dies nicht anders zu erwarten war, sehr variabel und sehr verschieden von jener des Wiener Schlammes ist.

106. J. Busch: Ueber das Verhalten von Tetrachloräther und Acetyl-Chloralalkoholat gegen Cyankalium und alkoholisches Kali.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem wurde schon gelegentlich einer Mittheilung Hrn. Prof. Wallachs: „Weitere Beiträge zur Kenntniss des Chlorals“ betreffend¹⁾, einiger Versuche Erwähnung gethan, welche die Reactionen von Cyankalium resp. alkoholischem Kali auf den von Henry dargestellten Tetrachloräther $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CH} : \text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und auf den von V. Meyer durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat erhaltenen Aether



ermitteln sollten.

¹⁾ Diese Berichte X, 1529.

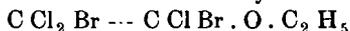
Die Resultate dieser jetzt zu einem gewissen Abschluss gekommenen Untersuchung möchte ich mir erlauben, hier kurz mitzutheilen.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Tetrachloräther ist äusserst schwach. Gleiche moleculare Mengen der Substanzen wurden in alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und dann der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Man erhielt fast die angewandte Menge des Aethers unverändert siedend wieder, während die rückständige Flüssigkeit einen starken Geruch nach Isonitril wahrnehmen liess. —

Weit günstiger gestaltete sich der Versuch mit alkoholischem Kali. Bringt man dieses zu einer alkoholischen Lösung des Aethers, so findet schon in der Kälte eine äusserst stürmische Einwirkung statt, unter starker Erwärmung und Chlorkalium Abscheidung. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemenge einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und dann durch Füllen mit Wasser oder besser durch Destillation im Dampfstrom ein schweres, farbloses Oel von angenehmen Geruche gewonnen, welches analysirt sich als ein ungesättigter Aether von der Form $\text{CCl}_2 = \text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ erwies. Derselbe ist sehr beständig; unter Wasser und in geschlossenen Gefässen bleibt er unverändert, an der Luft nimmt er leicht einen stechenden Geruch an, ohne indessen seinen Siedepunkt, der bei möglichst gereinigter Substanz zwischen $154\text{--}156^\circ$ liegt, zu ändern.

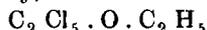
Durch Einleiten von Salzsäuregas konnte er nicht in Tetrachloräther zurückverwandelt werden.

Für den ungesättigten Charakter des Aethers spricht vor allem seine Eigenschaft Brom und auch Chlor mit Begierde zu absorbiren. Bringt man zu dem unter Wasser befindlichen Aether tropfenweise Brom bis die Farbe nicht mehr verschwindet, und wäscht dann mit verdünntem Alkali, so stellt das Additions-Produkt ein farbloses, schweres Oel von angenehmen Geruche dar. In der Kälte erstarrt dasselbe leicht zu grossen, wasserhellen Krystallen, die bei $+17^\circ$ schmelzen und auf Grund mehrerer Analysen nach der Formel



zusammengesetzt sind

Auch das Chloradditionsprodukt konnte leicht erhalten werden, indem man in den Aether $\text{CCl}_2 = \text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ so lange Chlor einleitete, bis die Gewichtszunahme dem Gewichte von zwei Atomen Chlor entsprach. Der so entstandene farblose Aether bildet an feuchter Luft Nebel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei $190\text{--}210^\circ$ und besitzt nach den Resultaten einiger Chlorbestimmungen die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{OH}_5\text{Cl}_5$, er ist also als Pentachloräther



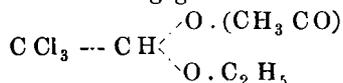
zu betrachten. In den festen Zustand konnte er nicht übergeführt werden.

Aus der oben erwähnten Bildungsweise des Bromadditionsproduktes $C Cl_2 Br \text{ --- } C Cl Br . O . C_2 H_5$ liess sich wohl folgern, dass es möglich sei, einzelne Halogenatome desselben durch Säurereste zu ersetzen.

Es wurden deshalb zwei Molecüle essigsäures Silbers in alkoholischer Lösung mit dem Bromprodukte am Rückflusskühler erwärmt, wobei sofort eine starke Ausscheidung von Halogensilber sich zeigte. Durch Destillation im Dampfströme wurde ein zwischen $180 \text{ --- } 190^0$ siedender Aether von charakterischem Geruche gewonnen.

Nach bisherigen Resultaten einiger Analysen sind in diesem Aether nicht, wie man erwarten sollte, die beiden Bromatome durch den Säurerest ersetzt, sondern ein Atom Brom und ein Atom Chlor, so dass demselben wahrscheinlich die Form $C Cl_2 Br (C_2 H_3 O_2)_2 . O . C_2 H_5$ zukommt. Mit Sicherheit konnte nachgewiesen werden, dass in dem Aether auf zwei Atome Chlor ein Atom Brom vorhanden ist.

Der zweite zur Untersuchung gewählte Aether, von der Form



zeigte, wie schon aus seiner Struktur zu muthmaassen war, ganz andere Reactionen als der eben besprochene Tetrachloräther, er verhielt sich vollkommen analog dem Chloralalkoholat.

Alkoholisches Kali spaltet mit Leichtigkeit aus ihm Chloroform ab, während Cyankalium in der Weise auf ihn einwirkt, dass sich unter Blausäureentwicklung Chlorkalium und dichloressigsäures Kalium bildet, welches letzteres durch seine Krystallform und Analyse mit Gewissheit als solches erkannt wurde.

107. G. Bruylants: Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Calcumpimarats.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung des Hrn. G. Ciamician¹⁾ „Ueber das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub“ finde ich folgenden Satz: „Bemerkenswerth ist, dass Hr. Bruylants bei der trockenen Destillation des Colophoniums mit Kalk nur Substanzen erhielt, die der Fettreihe angehören, während ich nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten konnte.“

Es ist wahr, dass ich in meiner ersten Notiz über die Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, die unvollständig und als vorläufige angegeben war, nur Propion, Aethylen, Propylen und Amylen erwähnt habe. Später habe ich in den „Bulletins de l'Acad-

¹⁾ Diese Berichte XI, 269.