

Aus der erhaltenen Bildungswärme berechnet sich die Höhe der bei der Vereinigung von (Fe,S) entstehenden Temperatur in einfachster Weise

$$\text{Bildungstemperatur} = \frac{\text{Bildungswärme.}}{\text{Molekularwärme.}}$$

Die Bildungstemperatur beträgt:

$$\frac{25000}{12.3} = 2032^{\circ} \text{C.}$$

278. Ad. Claus und H. Kautz: Ueber Chlorderivate des Orthoxylois.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Am Benzolkern gechlorte Derivate des Orthoxylois sind bis jetzt noch nicht bekannt. Wir haben uns mit der Darstellung derselben und der Untersuchung zunächst ihrer Oxydationsproducte etwas eingehender beschäftigt.

Leitet man in reines Orthoxylois (vom Siedepunkt 141—143° C.), welchem 10 pCt. Jod zugesetzt sind, unter gutem Abkühlen einen Strom von trockenem Chlorgas, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei, welcher eine ganze Reihe der verschiedensten Substitutionsproducte enthält, und zwar werden stets, auch wenn man noch so vorsichtig jede Erwärmung bei dem Chlorirungsprocess vermieden hat, nicht unbeträchtliche Mengen von in den Methylgruppen chlorirte Derivate gebildet. Um aus diesem Gemisch reine Verbindungen isoliren zu können, ist es nöthig, zuerst die letztere Art von Derivaten, die sich beim Destilliren für sich sowohl, wie beim Destilliren mit Wasserdampf ununterbrochen zersetzen, zu entfernen. Und das gelingt leicht durch Destillation des rohen Chlorirungsproductes über festem Aetzkali, wobei allerdings ein ziemlicher Verlust an Material nicht zu vermeiden ist, — oder besser, weil hier der Verlust bedeutend geringer ist, durch längeres Kochen des Gemenges mit alkoholischer Kalilösung. — In der soweit gereinigten Substanz befinden sich nun — neben event. grösseren oder geringeren Mengen von unangegriffen gebliebenem Kohlenwasserstoff — wesentlich 4 Verbindungen, nämlich: 1 Mono-, 1 Di-, 1 Tri- und 1 Tetrachlorderivat, und es mag hier gleich als auf-

fallend betont werden, dass von den 3 ersten Chlorierungsstufen stets nur die eine Form, nie ein Isomeres, beobachtet werden konnte. Ob das die Folge der energischen Behandlung mit Kali ist, muss vor der Hand dahin gestellt bleiben.

Zur Trennung der vier genannten Chlorierungsstufen fanden wir die fractionirte Destillation mit Wasserdampf als das geeignetste Mittel. Es geht dabei zuerst das unveränderte Xylol über, dann folgen Mono-, Di- und Trichlorxylol in der Reihenfolge ihres steigenden Chlorgehaltes, während das Tetrachlorxylol mit Wasserdampf¹⁾ überhaupt nicht mehr flüchtig ist.

Das Monochlororthoxylol ist eine farblose und geruchlose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die constant bei 205° C. (uncorrigirt) siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 19° C. gefunden = 1.0863. In einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt das Oel nicht! Trotz der wiederholten Behandlung der Verbindung mit Aetzkali bei ihrer Darstellung hält sie ganz ungemein hartnäckig geringe Mengen Jod, die, wenn die Flüssigkeit längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, sich durch Erzeugen einer Gelbfärbung bemerkbar machen, und denen wohl auch das bei den Halogenbestimmungen gefundene Plus zuzuschreiben sein dürfte.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_3Cl.(CH_3)_2$
	I.	II.	
C	68.01	—	68.32 pCt.
H	6.33	—	6.4 »
Cl	25.77	25.8	25.26 »

Das Dichlororthoxylol ist gleichfalls eine farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die constant bei 227° C. siedet. Beim Abkühlen auf 0° C. erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt + 3° C. ist.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$
	I.	II.	
C	54.82	—	54.85 pCt.
H	4.65	—	4.57 »
Cl	41.0	41.2	40.57 »

¹⁾ Vor einiger Zeit ist von Hrn. Lazarus (diese Berichte XVIII, 577) eine Notiz über die Anwendbarkeit der fractionirten Destillation im Wasserdampfstrom zur Trennung sonst nicht leicht trennbarer Substanzen mitgetheilt worden. Dem gegenüber muss ich bemerken, dass ich schon seit Jahren die fractionirte Destillation mit Wasserdampf als gutes Trennungsmittel angewendet habe, und dass sich z. B. in diesen Berichten XVI, 1598 die Zerlegung des sogenannten flüssigen Dinitrotoluols in seine 4 Componenten auf diesem Wege beschrieben findet.

Das Trichlororthoxylo! krystallisirt aus Aether in farblosen, langen, bis 5 cm grossen, glänzenden Nadeln: Es schmilzt bei 93° C. (uncorr.) und siedet ohne Zersetzung bei 265° C. (uncorr.), bei langsamem Erhitzen sublimirt es zu schönen Nadeln. In kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heissem leicht löslich, ebenso löst es sich reichlich in Benzol, Chloroform, heissem Eisessig und sehr leicht in Aether.

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCl_3(CH_3)_2$
C	45.99	45.82 pCt.
H	3.91	3.34 >
Cl	49.69 ¹⁾	50.7 >

Das Tetrachlororthoxylo! bildet ebenfalls farblose, lange Nadeln, die bei 215° C. (uncorr.) schmelzen und unverändert sublimiren. In kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich, in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, heissem Chloroform und heissem Eisessig ist es leicht löslich; aus Aether namentlich krystallisirt es in prachtvoll schillernden Nadeln. Mit Wasserdampf ist es, wie schon hervorgehoben wurde, im Gegensatz zu den beschriebenen, chlorärmeren Verbindungen, nicht flüchtig.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4(CH_3)_2$
C	39.28. —	39.34 pCt.
H	2.80 —	2.45 >
Cl	58.45 58.25	58.19 >

Was die Frage nach der Stellung der Chloratome in den eben beschriebenen Chlororthoxylo!en — natürlich abgesehen von der Tetrachlorverbindung, die ja nur in einer Form existiren kann — anbetrifft, so glauben wir, dass dieselbe am leichtesten auf dem Wege der Oxydation, d. h. durch Untersuchung der Oxydationsproducte, zu beantworten sein wird. — Wir haben nämlich die äusserst interessante Thatsache constatiren können, dass die drei zuerst beschriebenen Chloroxylo!e im Gegensatz zum unchlorirten Orthoxylo! auffallend leicht und glatt durch verdünnte Salpetersäure in die entsprechenden, gechlorten, Phtalsäuren übergeführt werden, dass also, während im Orthoxylo! die benachbartstehenden Seitenketten durch Salpetersäure nicht zur Bildung von Phtalsäure oxydirt werden können, durch Einführung von Chloratomen in den Benzolkern die Oxydationsverhältnisse der in Orthostellung stehenden Methylgruppen ganz wesentlich verändert werden. — Diese Beobachtung steht in einem nahen Zusammen-

¹⁾ Die Halogenbestimmungen mussten alle durch Glühen mit Natronkalk ausgeführt werden; dass aus dem Trichlorid auch in einer Anzahl anderer, hier nicht aufgeführter, Analysen stets zu wenig Chlor gefunden wurde, dürfte der leichten Sublimirbarkeit dieser Verbindung zugeschrieben werden.

hang mit mehreren andern, schon früher erkannten Thatsachen — z. B. der Fähigkeit bestimmter gebromter Cymole zu Toluolpropiionsäuren oxydirt zu werden, — und sie lehrt wieder so recht deutlich, dass die Regelmässigkeiten, die sich für bestimmte Reactionsvorgänge in der organischen Chemie aus einer Anzahl von Beobachtungen folgern lassen, nicht so ohne Weiteres verallgemeinert und als allgemeine Gesetzmässigkeiten hingestellt werden dürfen, da sie zumeist eine, eben nur auf eine Anzahl von Fällen beschränkte Giltigkeit haben. — Die dem Monochlorortho-xylole entsprechende Monochlorphtalsäure haben wir noch nicht näher untersuchen können, da dieses Chlorderivat des Orthoxyloles am schwierigsten rein und immer nur in kleinen Mengen erhalten werden kann.

Wird Dichlororthoxylole mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 200° C. erhitzt, so ist die Oxydation zu Dichlorphtalsäure glatt erfolgt. Eine nachweisbare Menge eines Nitroproductes entsteht unter diesen Umständen nicht. Die durch Darstellung des Baryumsalzes, Wiederabscheiden aus demselben und Umkrystallisiren aus Aether gereinigte Säure ergab sofort den Schmelzpunkt 183° C., ist also identisch mit der einzigen, bis heute bekannten Dichlorphtalsäure.

Das Barytsalz ergab bei den Analysen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	19.42	19.18 pCt.
Ba	37.32	37.02 »

Das Silbersalz lieferte 48.55 pCt. Silber; berechnet 48.10 pCt. Silber.

In gleicher Weise wird aus dem Trichlororthoxylole durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) auf 200° C. im geschlossenen Rohr in reichlicher Ausbeute Trichlorphtalsäure erhalten. Die nach dem Eindunsten der direct erhaltenen Salpetersäurelösung hinterbliebene Krystallmasse lieferte beim einmaligen Sublimiren Nadeln, welche sofort den Schmp. 157° zeigten, den Schmelzpunkt des Anhydrids der einzigen bis jetzt bekannten, aus β -Pentachlornaphtalin dargestellten, Trichlorphtalsäure.

Das in kleinen Nadeln erhaltene Barytsalz ergab bei den Analysen:

	Gefunden		Berechnet
Ba	33.44	33.47	33.08 pCt.
Cl	26.26	—	26.30 »

Das Silbersalz liess finden: 44.61 pCt. Silber; berechnet: 44.67 pCt. Silber.

Uebrigens haben wir die Säure durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entchlort und dabei Phtalsäure

erhalten, deren Anhydrid nach einmaligem Umsublimiren den Schmp. 125° C. ergab.

Dieselbe Trichlorphtalsäure erhielten wir auch durch Oxydation des Trichlororthoxylois mittelst Chromsäure in Eisessiglösung, doch fand hierbei eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt, und infolge dessen war die Ausbeute an Säure recht gering.

Von übermangansaurem Kali wird das Trichlorxylois gar nicht, weder in stark saurer, noch in stark alkalischer Lösung angegriffen.

Aus dem Tetrachlororthoxylois die Tetrachlorphtalsäure zu erhalten, gelingt nicht: Salpetersäure, auch concentrirtere, bleibt beim Erhitzen über 200° C. im geschlossenen Rohr ohne Einwirkung. Nur Chromsäure wirkt, wenn man die Lösung des Chlorids in wenig Eisessig damit kocht, ein, jedoch, wie es scheint, unter vollkommener Zersetzung zu Kohlensäure.

Wir setzen die Untersuchungen über die Chloride des Orthoxylois fort, und im Anschluss daran möchte ich bemerken, dass mit dem entsprechenden Studium des Metaxylois Herr Burstert und mit dem des Paraxylois Herr Springsfeld schon seit einiger Zeit in meinem Laboratorium beschäftigt sind.

Freiburg, den 6. Mai 1885.

279. F. Szymanski: Ueber Hemialbumose aus vegetabilischem Eiweiss.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Das Vorkommen von Pepton in den Pflanzen machte es wahrscheinlich, dass da, wo dieses nachgewiesen worden ist, auch das Propepton oder die Hemialbumose — deren Bildung nach den in der Thierchemie gemachten Erfahrungen derjenigen des Peptons vorherzugehen pflegt — aufzufinden sein werde. Als mich jedoch diesbezügliche Versuche mit gemälzter Gerste, in der die Existenz von Hemialbumose a priori anzunehmen war, zu keinem befriedigenden Resultate geführt hatten, unternahm ich es, zumal da über vegetabilische Hemialbumose nichts bekannt ist und selbst über Hemialbumose thierischen Ursprungs, die durch Digestion von Blutfibrin mit Pepsin und Säure erhalten wurde, Angaben vorhanden sind, die mit einander nicht ganz übereinstimmen¹⁾, den in der Ueberschrift ge-

¹⁾ Vergl. Rob. Herth: Sitzungsberichte der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften. Mathemat.-naturwiss. Klasse, Bd. 90, III. Abth., p. 70, 1884.