

verbindung gewonnen, bildet eine feste, weisse Masse, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Chlorhydrat,  $C_7H_7Br_2NO \cdot HCl$ , und Sulfat,  $(C_7H_7Br_2NO)_2 \cdot H_2SO_4$ , bilden weisse Nadeln; Oxalat,  $(C_7H_7Br_2NO)_2 \cdot H_2C_2O_4$ , flache, glänzend weisse Nadeln.

Tübingen, März 1880.

225. W. Staedel: Dampftensionen halogensubstituirter Aethane.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich auf einige Regelmässigkeiten hingewiesen, welche die Siedepunkte der gechlorten Aethane aufweisen. Der Gegenstand schien einer eingehenden Untersuchung werth und ich veranlasste daher Hrn. E. Hahn aus St. Petersburg die Dampftensionen der gechlorten Aethane bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Angeregt durch mannigfache Rathschläge des Hrn. Lothar Meyer hat Hr. E. Hahn noch einige andere hierauf bezügliche Fragen in den Bereich seiner Untersuchung gezogen und seine gesammten Resultate in einer besonderen Schrift<sup>2)</sup> zusammengestellt. Aus dieser Abhandlung sei es gestattet, die auf die Siedepunktsregelmässigkeiten direkt bezüglichen Resultate hier kurz anzuführen.

Zunächst war es die Absicht zu constatiren, ob die früher besprochenen Regelmässigkeiten der Siedepunkte bei anderen Drucken als den mittleren Atmosphärendruck deutlicher hervorträten oder nicht. Es wurden deshalb die Siedepunkte sämmtlicher gechlorten Aethane (mit Ausnahme des Aethylchlorids, für welches hinreichend genaue Angaben von Regnault vorliegen) bei Drucken von ca. 400 bis 1060 mm Quecksilber bestimmt (beim Hexachlorkohlenstoff konnte man nur bis zu einem Druck von 765 mm heruntergehen)<sup>3)</sup>. Es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 746.

<sup>2)</sup> Ueber Siedepunktsregelmässigkeiten bei den gechlorten Aethanen. Inaugural-dissertation. Tübingen 1879.

<sup>3)</sup> Der zu diesen Versuchen verwendete Druckregulator ist ausführlich beschrieben und abgebildet in den Ann. Chem. Pharm. 195, S. 218. Seit dieser Veröffentlichung sind Beschreibungen von Druckregulatoren von Fr. Brown (Philos. Magaz. [5] VII, 411) und von E. Obach (Zeitschr. f. angewandte Elektricitätslehre, von Ph. Carl 1880, S. 69) erschienen, welche sich auf unsere Veröffentlichung beziehen und aus denen hervorgeht, dass genannte Autoren unserem Apparate eine geringere Leistungsfähigkeit, bezw. nicht die Genauigkeit zutrauen, als sie für manche Versuche erwünscht ist. Dem gegenüber kann versichert werden, dass es nicht schwer ist, in unserem Apparat den Druck auf 2, ja auf 1 mm genau einzustellen, was doch wohl bei Siedepunktbestimmungen hinreichend sein dürfte. Für die neuesten Bestimmungen ist der Apparat in grösseren Dimensionen und für Druckschwankungen von 100 bis 1400 mm brauchbar hergestellt worden. Das als Ventil

stellte sich dabei in der That heraus, dass bei höherem Drucke die Regelmässigkeiten schärfer hervortreten, und es erscheint wahrscheinlich, dass man bei Feststellung der Siedepunkte bei noch höherem Druck höchst einfache Beziehungen unter denselben wird constatiren können, welche wohl am klarsten hervortreten würden unter den absoluten Siedepunkten. So lange jedoch die Bestimmung der absoluten Siedepunkte durch Beobachtung mit solchen Schwierigkeiten verbunden ist, wie es thatssächlich noch der Fall ist, und so lange sich die absoluten Siedepunkte oder kritischen Temperaturen nicht aus dem Verlaufe der Tensionscurven bestimmen oder aus deren Gleichungen berechnen lassen, wird man sich auf die Betrachtung der Veränderungen der Tension mit der Temperatur beschränken müssen. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Zunahme der Tension mit steigender Temperatur bei den gechlorten Aethaen nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch von der Constitution der Verbindungen abhängig ist. Zur Steigerung der Tension der symmetrisch constituirten um eine bestimmte Grösse ist eine grössere Temperaturerhöhung erforderlich, als für die unsymmetrischen Isomeren.

Nimmt man den Durchschnitt der Tensionszuwächse für 1° C. zwischen den Drucken von ca. 400 bis 1060 mm, so erhält man folgende Zahlen:

Aethylchlorid . .	26.20 mm	Aethylidenchlorid . .	21.74 -
Aethylidenchlorid . .	23.56 -	Trichloräthan- $\alpha$ . .	21.60 -
Trichloräthan- $\alpha$ . .	21.60 -	Trichloräthan- $\beta$ . .	20.16 -
Tetrachloräthan- $\alpha$ . .	18.91 -	Tetrachloräthan- $\beta$ . .	18.78 -
Pentachloräthan . .	17.87 - .		

Man sieht, dass mit steigender Schwerflüchtigkeit der betreffenden Flüssigkeiten diese Werthe im Allgemeinen abnehmen und das würde dem allgemeinen Verlaufe von Tensionscurven entsprechen, dass diese Werthe jedoch nicht allein von den Temperaturen, bei welchen sie genommen sind, abhängig, sondern dass sie spezifisch für die betreffenden Substanzen sind, insofern z. B. Trichloräthan- $\alpha$  mit dem Sdp. 74° die Zahl 21.60 aufweist, während Athylenchlorid mit dem Sdp. 84° uns 21.74 ergiebt. Von erhöhtem Interesse werden uns solche Zahlen, wenn wir Chlorverbindungen mit Bromverbindungen vergleichen. Das Beobachtungsmaterial, welches bis jetzt vorliegt, ist noch zu klein, um sichere Schlüsse zuzulassen, doch zeigte sich bei

---

dienende Rohr ist nun 1.2 m lang und nicht um sein Ende, sondern um die Mitte drehbar. Um diese Röhre in jeder beliebigen Stellung festzuhalten wird jetzt ein vom Mechaniker Albrecht jun. in Tübingen (in dessen mechanischer Werkstätte der ganze Apparat angefertigt wurde) konstruirte Hemmungsvorrichtung benutzt. Ausserdem wird die Verbindung des Manometers, Siedegefässes u. s. w. mit dem Ventilrohr durch einen starken Metallhahn mit Ringbohrung, der zugleich als Träger für das Ventilrohr dient, vermittelt.

allen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Substanzen, dass diese Tensionszuwächse für 1° C. innerhalb des Druckintervalls 400 bis 1060 mm dann stets gleich sind, wenn man eine Bromverbindung mit einer solchen Chlorverbindung vergleicht, welche statt eines Bromatoms zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Chloratome und im Uebrigen die gleichen Bestandtheile enthält, wie die Bromverbindung, z. B. wenn man Aethylbromid mit Aethylidenchlorid, Aethylenchlorobromid mit Trichloräthan- $\beta$ , Aethylidenchlorobromid mit Trichloräthan- $\alpha$  vergleicht. In wie weit sich diese Regel bestätigen lässt und ob und wie diese Verhältnisse mit den Dichtigkeiten der betreffenden Flüssigkeiten bei den Siedepunkten zusammenhängen, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Tübingen, März 1880.

**226. W. Staedel und O. Siepermann: Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich aus Chloracetylbenzol bei Einwirkung ätherischen Ammoniaks in der Kälte ein Gemisch der isomeren Chloride,  $C_{16}H_{13}ClO_2$ , gewinnen lässt, veranlasste auch die Darstellung entsprechender Bromide aus Bromacetylbenzol zu versuchen. Statt der erwarteten Bromide entstand jedoch bei Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetyl in der Kälte stets Isoindol. Wenn die früher aufgestellten Formeln der Chloride,  $C_{16}H_{13}ClO_2$ , richtig sind, so ist deren Bildung ein Fall einfacher Synthese, welche dadurch zu Stande kommt, dass ein Molekül Chloracetylbenzol mit seinem Chloratom in den Benzolkern eines anderen Moleküls eingreift, in Folge dessen sich Salzsäure abspaltet. Es war nun die Frage, ob die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion eintritt, davon abhängig ist, dass das Chloratom in dieser Bindung besonders leicht in den Benzolkern anderer Moleküle eingreift, oder ob ein Wasserstoffatom des Benzolkerns im Chloracetylbenzol besonders leicht sich eliminieren lässt. Nach vielfachen Analogien lag die erstere Auffassung am nächsten und es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob es nicht gelänge, den halogenfreien Rest des Chloracetylbenzols anderen Moleküle derart einzubringen, dass er an den Benzolkern dieser letzteren befestigt würde. Dass zu dem ersten darauf ziellenden Versuche Dimethylanilin verwendet wurde, hatte seinen Grund in dreierlei Erwägungen. Zunächst wissen wir, dass diese Verbindung besonders geeignet ist zu solchen synthetischen Versuchen. Die Beobachtungen