

80. A. Henninger, aus Paris den 25. März 1872.

Die Sitzung der Academie vom 11. März bot ausser einer Mittheilung von Hrn. Houzeau über die Gegenwart des Ozons in der Atmosphäre und einer Abhandlung von Hrn. Kolb über die Dichte der wässrigen Lösungen der Salzsäure Nichts die Chemie betreffendes dar. Ich erwähne nur aus letzterer Arbeit, welche ausschliesslich Zahlenresultate enthält, dass die Curve der erhaltenen Resultate bis zur Dichte 1.19 eine gerade Linie ist und erst von da ab Krümmung eintritt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 15. März.

Zur Erkennung von Nitrobenzol im Bittermandelöl, wendet Hr. Bourgoïn Kalilauge an; mischt man 2 Theile des fraglichen Oels mit 1 Theil Kalilauge, so färbt sich bei Gegenwart von Nitrobenzol die Mischung grün. Zusatz von Wasser theilt die Flüssigkeit in 2 Schichten, die untere von gelber, die obere von grüner Farbe; über Nacht verwandelt sich die grüne Färbung in eine rothe. In der Wärme, sowie bei Gegenwart von Alkohol finden in Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt.

Hr. Friedel machte im Namen des Hrn. Schlagdenhauffen eine Mittheilung über das Pyruvin und Hr. G. Bouchardat beschrieb die Acetyläther des Dulcits, Untersuchungen, über die ich schon berichtet habe.

Die HH. Friedel und Silva haben molekulares Silber bei 170 bis 180° auf Jodchloräthylen einwirken lassen, in der Hoffnung, das Chlorid des normalen Butylens zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch in einer anderen Richtung, indem Aethylen und Chloräthylen $C_2H_4Cl_2$ entstehen.

Hr. Jungfleisch theilte die ersten Resultate einer Untersuchung über Glycerinsäure mit. Er ändert die Darstellung derselben dahin ab, dass er das rohe Oxydationsprodukt des Glycerins, ohne es abzdampfen, neutralisirt, darauf mit etwas Essigsäure schwach ansäuert und mit Kalk die Oxalsäure ausfällt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, von neuem filtrirt und nun mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, wodurch die Glycerinsäure und die Glycolsäure niedergeschlagen werden. Die beiden Bleisalze trennt man durch Kochen des Niederschlages mit Wasser, welches das glycerinsaure Blei ungelöst lässt.

Hr. Jungfleisch bemerkt noch, dass die Bildung der Ameisensäure bei der Oxydation des Glycerins durch die Arbeiten von Heintz nicht erwiesen ist.

Hr. Heintz neutralisirt das Oxydationsprodukt unvollständig, unterwirft es der Destillation und erhält so im Destillate Ameisen-

säure. Da nun das Rohprodukt Glycerin und Oxalsäure enthält, so stammt jedenfalls ein Theil der von Heintz gefundenen Ameisensäure von der Zersetzung der Oxalsäure her.

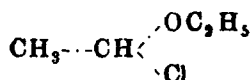
Hr. Lamy unterhält die Gesellschaft über das neue Verfahren der Chlorbereitung von Deacon.

Academie, Sitzung vom 18. März.

Hr. A. Wurtz legte eine grössere Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd vor, welche er mit Hrn. G. Vogt gemeinschaftlich ausgeführt hat.

Wenn man unter geeigneten Umständen Chlor auf Aldehyd einwirken lässt, so wird vorzugsweise die Gruppe COH angegriffen und das Aldehyd in Chloracetyl übergeführt.

Die Verfasser haben geglaubt der Reaction eine andere Richtung zu geben, d. h. das Methyl des Aldehyds angreifen zu können, indem sie die Gruppe COH durch Fixation anderer Elemente sättigten und den so entstandenen Körper der Einwirkung des Chlors unterwarfen; in diesem Falle müsse man zum Chloral gelangen. Sie haben dazu zunächst die von Wurtz und Frapolli erhaltene Substanz gewählt, welche mit dem einfachen Chloräther identisch ist:



Behandelt man dieselbe bei Gegenwart von etwas Jod mit Chlor, so erhält man in der That das



welches bei 183—188° siedet und bei 0° die Dichte 1.426 besitzt; es ist identisch mit dem von Henry aus Chloralalkoholat und Phosphorpentachlorid dargestellten Körper und mit dem vierfach Chloräther von Malaguti.

Wasser zersetzt den Körper bei 100° in Alkohol, Salzsäure und Chloral; Schwefelsäure spaltet ihn in Chloräthyl und Chloral. Mit Alkohol verbindet er sich zu Trichloracetal $\text{CCl}_3\text{---CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; letzterer siedet bei 199—201°.

Diese Resultate erklären vollständig und auf einfache Weise die Bildung des Chlorals bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol.

Beim Mischen von Aldehyd mit wässriger Salzsäure oder selbst mit Wasser tritt Temperaturerhöhung ein und es ist wahrscheinlich, dass dabei Aethylidenchlorhydrin resp. Aethylidenglycol entstehen. Auch in diesem Falle greift das Chlor die Methylgruppe an und man gelangt so vom Aldehyd zum Chloral.

Leitet man in eine abgekühlte Mischung von Aldehyd und Wasser, mit oder ohne Zusatz von Salzsäure (dieselbe war fast farblos), Chlor ein und erwärmt man nach einiger Zeit im Wasserbade, unter fortwährendem Einleiten, so destillirt eine dicke ölige Flüssigkeit über, welche Bichloraldehydhydrat und Chloralhydrat enthält. Dieselbe destillirt fast gänzlich unter 105° und das mit Schwefelsäure daraus abgesetzene Gemenge von Bichloraldehyd und Chloral siedet zwischen 85 und 98° ; dasselbe kann durch Destillation nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden. Mit Kali erhitzt, lieferte es nur Chloroform; der Bichloraldehyd, welcher der Analogie nach Bichlormethylen hätte geben sollen, zersetzt sich in anderer Weise. Die Flüssigkeit schwärzt sich, enthält bedeutende Mengen Chlorkalium und eine noch nicht untersuchte Säure, welche durch basisch essigsaures Blei gefällt wird.

Ist die der Einwirkung des Chlors unterworfenen Mischung von Aldehyd, Wasser und Salzsäure nicht mehr farblos, sondern stark gebräunt, so nimmt die Menge der oben erwähnten öligen Flüssigkeit bedeutend ab, dagegen erfüllt man eine gewisse Quantität Crotonchloral. — Unter den höher siedenden Körpern befindet sich auch eine in Wasser lösliche Substanz, welche daraus in schönen, langen Blättchen krystallisirt und bei 80° schmilzt. Nach der Analyse scheint dieselbe $C_4H_6Cl_4O_2 = C_4H_4Cl_4O + H_2O$ (?) zu enthalten.

Die HH. Wurtz und Vogt haben auch den Versuch von Pinner (diese Berichte J. IV. S. 256) wiederholt und auch hier ein Gemenge von Bi- und Trichloraldehyd erhalten.

Die HH. Ch. Friedel und R. Silva berichteten über die Isomeren des Trichlorhydrins; ich habe schon einen Umriß dieser Arbeit gegeben.

Die HH. Ch. Girard und G. de Laire haben einige der von Dusart und Bardy veröffentlichten Reactionen wiederholt und sind im Allgemeinen zu entschieden negativen Resultaten gelangt.

Dusart und Bardy erklären die Bildung von Diphenylamin beim Erhitzen von Phenol, Salzsäure und Anilinchlorhydrat durch Einwirkung von zuerst gebildetem Chlorphenyl auf das Anilinsalz. Diese unwahrscheinliche Annahme ist völlig grundlos; denn ganz abgesehen davon, dass Salzsäure mit Phenol kein Chlorphenyl erzeugt, giebt nach Girard und de Laire das salzsaure Anilin allein auf $300-340^{\circ}$ erhitzt, Diphenylamin (bis zu $\frac{1}{10}$ von angewandtem Anilinsalz). D. u. B. erhalten ferner Diphenylamin, indem sie Anilin mit phenolsulfosaurem Natrium oder Anilin mit Brom oder Jodphenyl erhitzen. Nach den Verfassern findet diese Reaction nicht statt und nur, wenn die angewandten Substanzen etwas freie Säure oder Anilinsalz enthalten, bilden sich geringe Mengen Diphenylamin. — Andererseits behaupten D. und B., durch Destillation von phenolsulfo-

saurem Natrium mit Cyankalium Benzonitril erhalten zu haben. Obgleich nun theoretisch diese Reaction gänzlich unwahrscheinlich erscheint, so haben die Verfasser dieselbe dennoch wiederholt, dabei aber nur die Bildung von Phenol beobachtet; die Menge desselben entsprach fast vollständig dem in dem phenolsulfosauren Natrium enthaltenen Phenol.

Endlich erhielten die HH. Girard und de Laire ein absolut negatives Resultat, als sie die Versuche von D. u. B. über Bildung von Anilin und Diphenylamin beim Erhitzen von Phenol, Salzsäure und Salmiak wiederholten. Ich habe darüber schon berichtet.

Hr. G. Bouchardat hat die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon studirt. Erhitet man dasselbe während 6 Stunden auf 160° mit 25 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure, so bildet sich neben Pinakolin $C_6H_{11}O$ und einer geringen Menge Condensationsprodukten ein Jodhexylen $C_6H_{11}I$, welches bei 145° siedet. Wasserstoff in *statu nascendi* (Zink und verdünnte Schwefelsäure) verwandelt dasselbe in ein Hexylen, dessen Bromid $C_6H_{11}Br$ enthält. — Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses Jodwasserstoff bei 270° auf $C_6H_{11}I$ gelangt man zu dem gesättigten Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} , der bei $58-60^{\circ}$ siedet und der nach Bonchardat isomer mit dem Hexylhydrür, dagegen mit dem von Berthelot aus Diallyl erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch ist. Dampfdichte = 2,947.

Brom wirkt in der Kälte heftig auf Jodhexylen ein und unter Jodabscheidung und Bromwasserstoff-Entwicklung bildet sich das Bromid des zweifach gebromten Hexylens $C_6H_{10}Br_2$. Dasselbe bildet schöne Krystalle, welche bei 142° schmelzen, schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimiren und sich in Alkohol, Aether und Chloroform auflösen. Diese Substanz ist mit Tetrabromdiallyl isomer.

Hr. D. Gernex beschrieb die Absorptions-Spectra des Schwefeldampfes, des Dampfes der selenigen Säure und der unterchlorigen Säure.

31. R. Gerstl, aus London am 30. März.

In der Chemischen Gesellschaft kam eine Notiz von Hrn. Maumené zur Verlesung, in welcher die Existenz der von Hrn. Divers entdeckten Stickstoffsäure, NOH , *) gelengnet wird. Hr. Divers in Erwiderung hierauf, recapitulirt seine diesbezüglichen Untersuchungen und die Veranlassung dazu, und erwähnt, dass in einem Briefe an ihn Hr. Maumené die Existenz von $NO Ag$ zugegeben habe. Natürlich hält Hr. Divers seine frühere Hauptangabe aufrecht, und

*) Diese Berichte, IV, 482.