

Die HH. Prof. Merz & Weith machten in der Sitzung vom 24. Juni Mittheilungen über Reactionsverhältnisse des Brombenzols und Anilins. — Anilin allein bleibt bekanntlich beim Erhitzen mit Brombenzol intact. Es wurden daher die Affinitäts-Abstände durch Einführung von Kalium in's Anilin erweitert. Von Natrium wird das Anilin nicht angegriffen, wogegen das Kalium sich leicht löst. Wird das Reactionsprodukt mit Brombenzol erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaction. Nach Beseitigung des überschüssigen Anilins hinterblieb ein dickes Oel, das allmählig fest wurde. Durch fractionirte Destillation konnte aus demselben Diphenylamin, dann ein noch höher siedender Körper isolirt werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{15}N$. Hiernach wie aus den Entstehungs-Verhältnissen erscheint die Substanz als Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$.

Die Verbindung bildet dicke, grosse, tafelförmige Krystalle, welche sich in Weingeist nur spärlich, leichter in Ligroin lösen. Wie zu erwarten, ist das Triphenylamin ein völlig neutraler Körper; es schmilzt bei $126-127^{\circ}$ und geht bei hoher Temperatur unzersetzt über. Je nach Umständen giebt das Triphenylamin vorzüglich blaue und grüne Farben-Reactionen.

Es wurde aus dem Anilin mehr Triphenylamin als Diphenylamin erhalten, woraus das Prädominiren von Dikaliumanilin $C_6H_5 \cdot NK_2$ folgt.

Aehnlich wie aus Anilin kann die Triphenylverbindung auch aus Diphenylamin erhalten werden. Es wurden Versuche um Erlangung von Tritolylamin und anderer aromatischer Triamine in Aussicht gestellt.

Anschliessend an diese Mittheilung wurden die sehr verschiedenen Affinitätsverhältnisse des Kaliums und des Natriums an einigen Beispielen experimentell vorgeführt: Natrium lässt sich in Brom unverändert aufbewahren, während Kalium damit sofort heftig oxydirt.

Da schon das Natrium an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff substituiren kann (Natriumessigäther), so scheinen Versuche über das Verhalten des so viel mächtiger affinen Kaliums zu verschiedenen organischen Verbindungen von Interesse zu sein.

176. A. Henninger, aus Paris den 8. Juli 1872.

Academie, Sitzung vom 24. Juni.

Hr. Th. Schlösing hat die Löslichkeit des kohlen-sauren Kalks in kohlen-säurehaltigem Wasser bei variirendem Druck untersucht. Er liess ein Gemenge von Luft und Kohlen-säure, deren Verhältniss beliebig lange constant erhalten werden konnte, während 6 bis 7 Tage

durch Wasser streichen, in dem kohlensauren Kalk aufgeschwemmt war und analysirte sodann die Lösung.

Ich gebe die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle wieder, in welcher die erste Reihe das Verhältniss der Kohlensäure zur Luft in dem angewendeten Gasstrom enthält. Die Versuche sind bei 10^0 an gestellt.

	Gelöste CO^2 p. Liter in Grammen.	Gelöster CO^3 Ca p. Liter. in Grammen.
0,000504	0,06096	0,0746
0,000808	0,07211	0,085
0,00333	0,123	0,1372
0,01387	0,21836	0,2231
0,0282	0,3104	0,2965
0,05008	0,4085	0,36
0,1422	—	0,533
0,2538	1,0722	0,6634
0,4167	1,5005	0,7875
0,5533	1,8463	0,8855
0,7297	2,2698	0,972
0,9841	2,8642	1,086

Anderseits löst reines Wasser bei 16^0 0,0131 Grm. kohlensauren Kalk und 1,9483 Gr. Kohlensäure. Durch Vergleichung dieser Resultate kommt Hr. Schlösing zu folgendem Resultate:

Kohlensäurehaltiges mit Calciumcarbonat gesättigtes Wasser enthält zu gleicher Zeit freie Kohlensäure, neutralen kohlensauren Kalk und saures Salz.

Die Auflösung der freien Kohlensäure hat wie in reinem Wasser statt und entspricht dem Gesetz der Löslichkeit derselben.

Der neutrale kohlensaure Kalk löst sich ebenfalls in derselben Proportion wie in reinem Wasser auf.

Die Menge sauren Salzes hängt bei einer bestimmten Temperatur von der Spannung der Kohlensäure ab und lässt sich durch ein mathematisches Gesetz zusammenfassen, das der Verfasser noch nicht mitgetheilt.

Hr. G. Champion berichtet über mehrere Paraffinderivate. Erhitzt man Paraffin während sechzig Stunden mit Salpeterschwefelsäure auf 90^0 unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure, so erhält man eine Säure, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen von Hrn. Champion als eine homogene Substanz betrachtet wird.

Sie ist flüssig, in Wasser unlöslich und unkrystallisirbar, selbst bei -10^0 . Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol und Aether lösen sie leicht auf. Dichte bei 15^0 1,14. Dieser Körper, die Paraffinsäure enthält $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NO}_5$.

Ihr Natriumsalz ist amorph und von hellgelber Farbe; es giebt mit Baryum- und Silbersalzen Niederschläge.

Der Aethyläther $C_{13}H_{25}(C_2H_5)NO_5$, durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt und ist dem Paraffin sehr ähnlich.

Der Methyläther $C_{13}H_{25}(CH_3)NO_5$ und der Amyläther $C_{13}H_{25}(C_5H_{11})NO_5$ gleichen sehr dem vorübergehenden.

Bei der Bereitung der Paraffinsäure erhält man noch einen in Wasser löslichen Körper; derselbe ist fest und weiss und enthält $C_{26}H_{52}NO_{15}$. Setzt man die Einwirkung des Säuregemisches während 10 Tage fort, so entsteht ein neuer Körper $C_{11}H_{22}NO_6$.

Das erste Produkt der Einwirkung des Chlors auf Paraffin im Sonnenlichte ist fest und enthält 7.8^o Chlor. Die weiteren Substitutionsprodukte sind flüssig.

Hr. Oré hat die Frage, ob das Strychnin ein Antidot des Chlorals ist, weiter studirt. Nach ihm zieht bei Kaninchen von 2 Kilogr. Gewicht eine subcutane Einspritzung von 2,3 selbst $3\frac{1}{2}$ Gr. Chloral nicht den Tod nach sich. Man muss die Dosis auf 4 Gr. erhöhen, um den Tod unfehlbar herbeizuführen.

Versucht man nun in letzterem Falle die Wirkung des Chlorals durch 1,5 oder 2 Milligr. Strychnin zu bekämpfen, so tritt nicht der von Hrn. Liebreich beobachtete Erfolg ein, sondern das Thier erliegt immer.

Während des ganzen Versuches bemerkt man kein Anzeigen der Gegenwart des Strychnins und dennoch ist dasselbe absorbirt worden, denn man findet es im Urin, in der Leber, in der Milz.

Academie, Sitzung vom 1. Juli.

Hr. Oré theilt eine Reihe weiterer Versuche mit, um zu beweisen, dass das Strychnin nicht als Antidot des Chlorals betrachtet werden kann. Derselbe hat jetzt zunehmende Mengen Strychnin (von 2—5 Milligr.) den Thieren eingespritzt und auch dadurch die Wirkung des Chlorals (4 Gr. für ein Kaninchen von 2 Kilo Gewicht) nicht bekämpfen können. Im Gegentheile hat er beobachtet, dass der Tod dadurch schneller herbeigeführt wird und zwar um so schneller, je grösser die Dosis Strychnin ist.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Juli.

Hr. Lebel theilte im Namen des Hrn Musculus Untersuchungen über die Umwandlung des Traubenzuckers in einen dextrinartigen Körper mit. Löst man trocknen Traubenzucker in concentrirter und abgekühlter Schwefelsäure, setzt man darauf Alkohol hinzu und überlässt man die Mischung an einem kühlen Orte sich selbst, so setzt sich nach und nach ein weisser Körper ab, der nach dem Waschen

mit Alkohol alle Eigenschaften des Dextrins besitzt, jedoch durch sein Rotationsvermögen davon differirt. Dasselbe ist ungefähr doppelt so gross als das des Traubenzuckers.

Hr. Rommier legte eine kleine Notiz über das Vorkommen des Mesithylens im Steinkohlentheeröl vor und theilt sodann Versuche mit, welche er angestellt hat, in der Absicht das Penten von Carius in den flüchtigsten Theilen des Theeröles zu suchen. Wie zu erwarten hat er ein negatives Resultat erhalten und ausser Schwefelkohlenstoff und Benzin kein bestimmtes Produkt erhalten.

Hr. Silva gab im Namen des Hrn. Friedel und dem seinigen eine Erwiderung auf die letzterwähnte Kritik von Hrn. Berthelot über die künstliche Bildung des Glycerins. Sie halten ihre Resultate vollständig aufrecht, und wenn Hr. Berthelot von, aus Aceton bereitetem, Chlorisopropyl ausgehend, kein Trichlorhydrin erhalten hat, so liegt der Grund einfach darin, dass derselbe unter absolut verschiedenen Bedingungen gearbeitet hat. Die von Friedel und Silva beobachtete Bildung von Trichlorhydrin aus Chlorpropylen kann nicht einer Verunreinigung desselben mit einer Allylverbindung zugeschrieben werden, denn diese Chemiker haben dargethan, dass man dasselbe nur langsam in Trichlorhydrin umwandeln wird und dass der unangegriffene Theil, eben so gut wie das ursprüngliche Produkt, Trichlorhydrin liefert.

Hr. Silva theilte darauf mit, dass er gemeinschaftlich mit Hrn. Friedel ein drittes zweifachgechlortes Propylen dargestellt hat. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dichlorhydrin liefert nur geringe Mengen Trichlorhydrin, dagegen viele schmierige, hoch siedende Produkte und auf der andern Seite eine ziemliche Menge flüchtiger Körper. Durch Rectificiren der letzteren haben die Verfasser ein neues zweifachgechlortes Propylen $C_3H_4Cl_5$ erhalten, welches zwischen 105 und 107° siedet. Sein Bibromid $C_3H_4Cl_2Br_2$ siedet zwischen 220 und 225° . Es verbindet sich nicht mit Salzsäure, wenn man es damit auf 100 oder 150° erhitzt.

Behandelt man den neuen Körper $C_3H_4Cl_2$ vorsichtig mit alkoholischem Kali, so erhält man den gechlorten Aether $C_3H_4Cl.O.C_2H_5$, der zwischen 120 und 125° siedet. Dichte bei 0° $1,021$ und bei 25° $0,994$. Zugleich entsteht eine gewisse Menge Propargyläther. Dieser Körper scheint mit dem vor kurzem von Hrn. Henry erhaltenen identisch zu sein. (Diese Berichte IV. S. 186.). Er fixirt direct zwei Atome Brom und erzeugt ein Bibromid, welches unter Zersetzung bei 220° siedet.

Das Phosphoroxychlorid hat also von dem Dichlorhydrin Wasser abgespalten und so ein zweifachgechlortes Propylen gebildet; in der That wirkt Phosphorsäureanhydrid in gleicher Weise und erzeugt ebenfalls den Körper $C_3H_4Cl_2$; das mit dem Dichlorhydrin isomere Chlorid

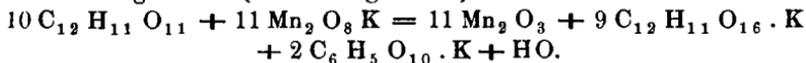
des Allylalkohols giebt unter denselben Umständen kein gechlortes Propylen.

Das bei 106° siedende gechlorte Propylen kann durch folgende Constitutionsformel angedrückt werden: $\text{CH}_2 \text{Cl} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CHCl}$.

Friedel und Silva bemerken noch, dass das Dichlorglycid von Reboul ein Gemenge von 2 isomeren zweifachgechlorten Propylenen ist, von denen das eine bei 94°, das andere bei 106° siedet.

Hr. Maumené theilte der Gesellschaft neue Beweise für die Richtigkeit seiner Theorie mit. Da ihm von verschiedener Seite eingewendet war, „Machen Sie Versuche, denn diese sind der Prüfstein einer jeden Theorie“, so kommt derselbe heute mit Versuchen über die Oxydation des Zuckers durch Kaliumpermanganat.

Nach seiner Theorie wirken 10 Moleküle Zucker auf 11 Moleküle übermangansäuren Kaliums und die Reaction wird durch folgende Formel ausgedrückt (alte Atomgewichte)



Mischt man unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 200 Gr. Permanganat in 4 Litern Wasser mit einer Lösung von 200 Gr. Zucker in 1 Liter Wasser, so tritt eine Temperaturerhöhung ein und die Mischung erscheint nach einiger Zeit fest. Die von dem Manganoxyd getrennte Lösung enthält die zwei gebildeten Säuren, von denen die eine durch neutrales essigsäures Blei, die andere durch basisches Salz gefällt wird. Hr. Maumené macht keine weiteren Angaben über die Natur dieser Säuren.

177. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3077. C. W. Siemens, London. „Eisen und Stahlfabrikation.“

Datirt 15. November 1871.

Dem geschmolzenen Erze wird gepulverte Kohle (Anthracit oder Coak) zugesetzt und die Masse wird umgerührt, bis sie zähe geworden, wo man dieselbe dann unmittelbar auf die Frischherde fließen lässt.

Die Specification beschreibt noch eine andere Modification, wo das Material in rotirenden Kammeren verarbeitet wird.

3080. W. Heuderson, Glasgow. „Darstellung von Chlor und Bleichkalk.“

Datirt 15. November 1871.

Salzsäuregas mit Luft vermengt wird über aus viel Eisenoxyd und ein wenig Thon bestehenden Ziegeln oder Blöcke geleitet, — Gas und Materialien auf eine Temperatur von etwa 200° C. erhitzt. Dieser Prozess kann dahin geändert werden, dass man erst die Salzsäure ohne Luft über das Oxyd führt, bis dieses damit wohl chargirt ist, und dann erhitzte Luft eintreten lässt, welche das Eisen wieder oxydirt und Chlor freisetzt. Das so gewonnene Chlor wird in rotirenden Cylindern mit feinem Kalkstaube in Berührung gebracht.