

Versuch.	Se O ₂ .	Se.	Se in pCt.	Atomgewicht von Se O ₂	Atomgewicht von Se.
I	11.1760 Gr.	7.9573 Gr.	71.199 pCt.	111.10	79.10
II	11.2453 "	8.0053 "	71.185 "	111.06	79.06
III	24.4729 "	17.4232 "	71.193 "	111.08	79.08
IV	20.8444 "	14.8383 "	71.187 "	111.06	79.06
V	31.6913 "	22.5600 "	71.191 "	111.08	79.08

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist Se = 79.08.

Die Resultate der Analysen des selenigsauren Silberoxyds verdienen nicht dasselbe Vertrauen wie die Analyse der selenigen Säure aus dem Grund, dass wir bei den ersteren mit geringeren Mengen von Substanz (etwa 5—7 Gramm) ein dreifach grösseres Atomgewicht (das Atomgew. von Ag₂ O₂ SeO) zu bestimmen hatten als im letzten Fall, wo nur das Atomgewicht der selenigen Säure festgestellt werden sollte, und wie ohnedem mit beliebig grossen Quantitäten operiren konnten. Für die Atomgewichtsbestimmung des Selen wollen wir deshalb das Resultat der letzten 5 Analysen der selenigen Säure zu Grunde legen mit der Bemerkung, dass die erste Decimalstelle als sicher, die zweite als annähernd richtig zu betrachten ist

$$\text{Se} = 79.08.$$

Upsala, 30. Mai 1876.

325. O. Wallach: Mittheilungen vermischten Inhalts.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 5. August.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Cyankalium auf alkoholisches Chloral Bichloressigsäureäther entsteht und dass diese Methode die beste Bereitungsweise für jene Verbindung sei. Um den Verlauf der Reaction zu ermitteln, wurde Chloral auch in wässriger Lösung der Einwirkung des Cyankaliums unterworfen und nachgewiesen, dass unter diesen Umständen freie Dichloressigsäure sich bildet. In einigen neueren Lehrbüchern ist nun auf Grund dieser Versuche die Angabe zu finden, man könne durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloral freie Dichloressigsäure darstellen, obgleich ich ausdrücklich angegeben habe (Annal. d. Chem. u. Ph. 173, 296), dass jene letztere Reaction keine Darstellungsmethode für die freie Säure sei.

Während man also Bichloressigsäureäther in beliebiger Menge gewinnen kann, fehlte es bis jetzt noch an einer Methode, die reine freie Säure in grösseren Mengen zu bereiten.

Diese Lücke auszufüllen, habe ich daher Hr. Franz Oppenheim veranlasst und zwar wurde folgender Weg hierzu eingeschlagen.

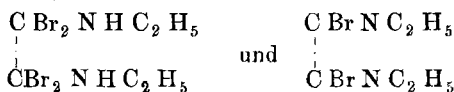
Wenn man 1 Mol. Dichloressigsäureäthyläther mit dem etwa gleichen Volumen Alkohol verdünnt und mit 1 Mol. reiner, alkoholischer Kalilösung versetzt, so findet sofort unter Wärmeentwicklung eine Umsetzung statt und die Flüssigkeit verwandelt sich in einen dicken, aus sehr schönen, atlasglänzenden Plättchen bestehenden Brei von reinem dichloressigsäuren Kalium. Das so gewonnene und getrocknete Salz wird in eine lange Verbrennungsröhre gefüllt, welche man in einen schräg gestellten Verbrennungsofen legt und auf der einen Seite mit einem Salzsäure-Entwicklungsapparat, auf der anderen mit einer Kühlvorrichtung verbindet.

Lässt man jetzt gasförmige Salzsäure über das dichloressigsäure Salz streichen, so wird das Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung und Bildung freier Dichloressigsäure absorbiert. Diese Umsetzung ist als beendet anzusehen, wenn aus dem vorderen Ende des Kühlers Salzsäure entweicht. Jetzt wird die Röhre nach und nach in ihrer ganzen Länge erwärmt und die Dichloressigsäure in einem langsamen Salzsäurestrom abdestillirt. So gewonnene Säure siedete zwischen $189 - 191^{\circ}$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird aber bei Abkühlung unter 0° fest und giebt, mit $\text{CO}_2 \text{K}_2$ neutralisirt, sofort ein gut krystallisirendes Kalisalz (cf. *Annal.* 173, 293).

Die Ausbeute an freier Dichloressigsäure ist nach dieser Methode fast quantitativ.

Herr Oppenheim hat ferner versucht, ob durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Säureamide entsprechende Verbindungen erhalten werden können, als durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

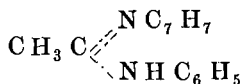
Auf Biäthyloxamid wirkt PBr_5 in der Kälte nicht, wohl aber bei schwachem Erwärmen ein. Es entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Die so gebildeten Krystalle zersetzen sich heftig mit Wasser und regeneriren mit Ammoniak Biäthyloxamid: sie repräsentiren also die Zwischenprodukte, welche bei der Reaction zwischen PCl_5 und Biäthyloxamid nicht isolirt werden konnten und welche hier durch Vertretung von O gegen Brom entstanden und als



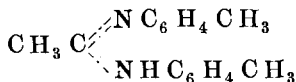
aufzufassen sind.

Beim Erhitzen dieser Bromprodukte spaltet sich BrH ab und es entsteht eine braunschwarze, in Wasser lösliche Masse, aus der mit Alkali eine Base in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann: das Bromoxaläthylin. Diese Base ist fest und schwer destillirbar.

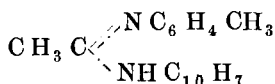
Hr. Fassbender hat PCl_5 und Acetoluidid auf einander einwirken lassen. Es entstehen zunächst die gewöhnlichen Chlorzwisehenprodukte; das Imidchlorid $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})\text{N C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, ein krystallisirter, sehr zersetzlicher Körper lieferte mit Anilin, Toluidin, Naphtylamin umgesetzt die Amidine:



Aethenylphenyltolylamidin, krystallisirt in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt $86-88^\circ$.

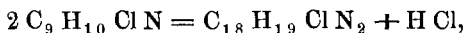


Aethenylditolylamidin schmilzt bei $117-118^\circ$, krystallisirt gut.



Aethenynaphtyltolylamidin wurde bisher nur als ein schlecht charakterisirtes Produkt erhalten.

Beim Erhitzen des Imidchlorid $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}$ tritt Salzsäure aus und man erhält



d. h. das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, welche mit der früher von mir aus dem Acetanilid erhaltenen $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2$ homolog ist. Die freie Base wird aus dem im Wasser nicht leicht löslichen salzsauren Salz mit Ammoniak anfangs ölig gefällt, erstarrt allmählig und kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

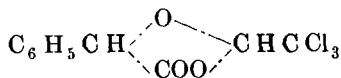
Der Schmelzpunkt liegt bei $71-72^\circ$, also erheblich niedriger als der der Phenylbase (117°).

Bei etwa 130° zersetzt sich auch diese Base unter Braunwerden und Bildung des salzsauren Salzes einer neuen Base.

Die in Bezug auf die Synthese des Chloralids ¹⁾ von mir gemachten Beobachtungen machten es interessant, festzustellen, in welchem Umfang es möglich sei, chloralid-ähnliche Körper synthetisch darzustellen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Hansen habe ich durch Erhitzen von Chloral mit den entsprechenden Oxysäuren bisher gewonnen

das Chloralid der Mandelsäure:

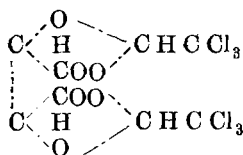


¹⁾ Diese Ber. VIII. 1578. IX. 545.

schneeweisse, kleine Krystalle, welche bei 59° schmelzen und zwischen $305-310^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung sieden.

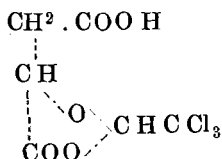
Im Wasser ist dieser Trichloräthylidenäther unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Da er aus diesen Lösungsmitteln gewöhnlich zuerst als Oel herauskommt, welches plötzlich erstarrt, gelingt es nicht, grosse Krystalle zu erzielen.

Das Chloralid der Weinsäure



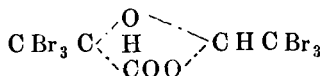
ist im Wasser unlöslich, löslich in warmem Alkohol und in Aether, und nicht unzersetzt destillirbar. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei $122-124^{\circ}$ etwa schmelzen und schon vorher erweichen.

Das Chloralid der Aepfelsäure



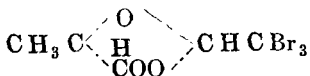
beansprucht ein ganz besonderes Interesse. Es ist, wie man sieht eine einbasische Säure und verhält sich auch vollkommen wie eine solche. Die sehr schönen Krystalle schmelzen bei $137-138^{\circ}$, lösen sich sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, dem sie eine stark saure Reaction mittheilen und aus welchem sie in zarten Nadeln herauskrystallisiren. Die Derivate dieser Verbindung sollen einem eingehenden Studium unterworfen werden.

Herr J. Reincke hat sich die Untersuchung der entsprechenden Bromalide zur Aufgabe gemacht. Diese Verbindungen können in ganz analoger Weise dargestellt werden. Das Bromalid par excellence



kann sowohl durch directe Synthese aus Tribrommilchsäure und Bromal, als auch durch Erhitzung von Bromal mit rauchender Schwefelsäure gewonnen werden.

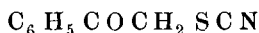
Das Bromalid der gewöhnlichen Milchsäure



ist inzwischen Hr. Klimenko ¹⁾ auf anderem Wege, durch Einwirkung von Brom auf Milchsäure, in die Hände gefallen.

Eine ausführlichere Beschreibung der durch Synthese zu gewinnenden Bromalide bleibt vorbehalten. Ebenso wurden das Butylchloral und andere Aldehyde im hiesigen Laboratorium auf ihre Fähigkeit, Chloralide zu bilden, untersucht.

Hr. Dyckerhoff setzt die Untersuchung des von Gräbe dargestellten Acetophenonchlorid $C_6H_5COCH_2Cl$ fort. Durch Einwirkung von Sulfoeyankalium erhielt er das Sulfoeyanat



in schönen, bei 75^0 schmelzenden Krystallen. Auch durch Einwirkung von $CNOK$ und CNK wurden krystallisirte Verbindungen erhalten, welche weiter studirt werden.

Mit Hr. H. Leo bin ich im Begriff, die Reactionsfähigkeit der Säure-Imidchloride zu erforschen. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Benzanilidchlorid $C_6H_5CClNC_6H_5$ entsteht unter Salzsäure-Entwicklung ein in sehr schön rein schwefelgelben, schon unter 100^0 schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper, welcher geschwefeltes Benzanilid $C_6H_5CSNH C_6H_5$ zu sein scheint.

326. Victor Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hr. Tiemann.)

Trotz der grossen Bedeutung, welche die Dampfdichte der Körper für die Kenntniss der chemischen Natur derselben hat, finden wir in den neueren Arbeiten dieselbe fast immer nur bei solchen Körpern bestimmt, deren Siedepunkte weit unter dem des Quecksilbers liegen, während Dampfdichtbestimmungen höher siedender Körper, wie sie Deville und Troost, Gräbe und Andere ausführten, zu den Ausnahmen gehören. Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich: A. W. Hofmann's geniale Arbeit über die Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere gestattet für zahlreiche Körper die Dichtebestimmung unter Aufopferung von wenigen Centigrammen der Substanz, und wird daher in den Laboratorien allgemein angewandt; allein die Nothwendigkeit, mit Quecksilber zu arbeiten, schliesst von der Untersuchung nach dieser Methode die höher siedenden Körper aus, und verweist hier auf das Dumas'sche, von Deville und Troost, sowie Bunsen weiter ausgebildete Verfahren, welches bei jeder Tem-

¹⁾ Diese Ber. IX. 967.