

ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, und schmilzt bei 190—91°.

Nach der damit angestellten Elementaranalyse ist die Verbindung aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Paroxybenzaldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden.



Es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten.

0.1492 Gr. Substanz gaben 0.0758 Gr. Wasser und 0.4349 Gr. Kohlensäure.

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|-----------------|------------|--------|-----------|
| C ₁₃ | 156 | 79.19 | 79.50 |
| H ₁₁ | 11 | 5.58 | 5.63 |
| N | 14 | 7.11 | — |
| O | 16 | 8.12 | — |
| | 197 | 100.00 | |

Auf dieselbe Weise wirkt Paratoluidin auf Paroxybenzaldehyd ein. Ueber das hierbei entstehende Product, sowie über einige andere Derivate des Paroxybenzaldehyds, mit deren Darstellung ich beschäftigt bin, werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später zu berichten.

Correspondenzen.

330. R. Gnehm, aus Zürich.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 5. März.

28. Mai und 25. Juni.

Hr. Lunge berichtet über eine in seinem Laboratorium von Hrn. Watson Smith ausgeführte Arbeit über die Auffindung eines neuen Dinaphtyls. Da Hr. Smith an anderem Orte ausführlicher referiren wird, so sei nur bemerkt, dass Hr. Smith in den Produkten vom Durchleiten von Naphtalindampf zugleich mit Dampf vom Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid durch glühende Röhren neben dem von ihm schon früher beschriebenen Isodinaphtyl (Schmelzp. 187°) noch zwei Isomere desselben aufgefunden hat, nämlich ein solches, welches bei 75° und ein solches, welches bei 147° schmilzt. Letzteres hält er für identisch mit dem von Lossen entdeckten Dinaphtyl, welches allerdings bei 154° schmilzt, aber sehr leicht mit dem bei 189° schmelzenden Isomer (Isodinaphtyl) verunreinigt sein konnte, wie dies auch bei Hrn. Smith's Substanz anfänglich der Fall war. Auch eine vierte Substanz, vermuthlich ein Polymer des Dinaphtyls, hat

Hr. Smith noch aufgefunden, aber bis jetzt noch in zu geringer Menge dargestellt, und behält sich dessen nähere Untersuchung vor.

Hr. G. A. Burkhardt hat seine im Laboratorium des Hrn. V. Meyer begonnenen Versuche über die Oxyterephthalsäure (Diese Ber. X, p. 144) fortgesetzt. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Oxyterephthalsäure nitriert. Durch Behandlung von 2 Thl. der Säure mit 15 Thl. entrötheter rauchender Salpetersäure und 22.5 Thl. Pyroschwefelsäure erhält man Binitrooxyterephthalsäure, welche durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser und Extrahiren mit Aether gewonnen wird. Die Säure wurde aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet schöne, sehr regelmässig ausgebildete Krystalle, deren Form an die Krystalle des Kalkspathes erinnert, die aber wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Sie sind goldgelb, vollkommen durchsichtig und schon in kaltem Wasser leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° C. Es bilden sich bei der Nitrirung keine Isomeren, wie eine genaue Untersuchung durch fractionirte Krystallisation zeigte. Die Säure und ihre Salze sind explosiv. Die Formel wurde durch Analyse der Salze ermittelt.

Saures binitrooxyterephthalsaures Silber wurde dargestellt durch Versetzen einer concentrirten Lösung der Säure mit einer concentrirten Silbernitratlösung. Gelbes krystallinisches Pulver, in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Analyse ergab die Formel $C_6H(NO_2)_2 OH COOH GOO Ag$.

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|----|------------|-----------|--------|
| Ag | 28.49 | 28.83 | 28.53. |

Neutrales binitrooxyterephthalsaures Silber wurde erhalten durch Zusammenreiben der concentrirten Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. Das Salz stellt blutrothe prismatische Krystalle dar, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Analyse des bei 130° entwässerten Salzes ergab die Formel $C_6H(NO_2)_2 OH (CO_2 Ag)_2$.

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|--|------------|-----------|--|
| | 44.44 | 44.37. | |

Das aus Wasser krystallisirte Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, hat also die Formel $C_6H(NO_2)_2 OH (COO Ag)_2 + 2H_2O$.

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|------------------|------------|-----------|-------|
| Ag | 41.38 | 41.28 | 41.53 |
| H ₂ O | 6.89 | 6.61. | |

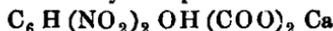
Das saure Bleisalz $C_6H(NO_2)_2 OH COOH COO pb$.¹⁾ durch Versetzen einer Lösung der freien Säure mit Bleiacetat erhalten ist

¹⁾ pb = 103.5.

ein gelbes krystallinisches Pulver, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|-----------|
| Pb | 27.63 | 27.59. |

Neutrales binitrooxyterephthalsäures Calcium

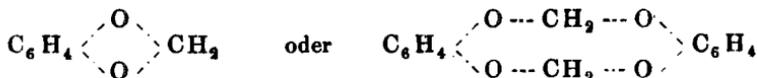


entsteht durch Kochen der Lösung der freien Säure mit reinem kohlen-saurem Calcium und Ausziehen mit heissem Wasser. Es ist gelb krystallinisch und in kaltem Wasser schwer löslich.

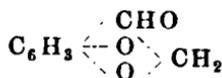
| | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|--------------|
| Ca | 12.90 | 12.68 12.62. |

Hr. J. Züblin hat das normale Nitributan $\text{CH}_3 \dots \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2 \text{NO}_2$ (Sp. 151—152^o) dargestellt und dasselbe, sowie seine Derivate, eingehend untersucht. Er wird darüber ausführlich berichten.

Hr. W. Knecht hat, in Fortsetzung seiner in meiner vorigen Correspondenz erwähnten Versuche, die Dampfdichte des Piperonals bestimmt. Veranlassung hierzu war der Wunsch, zu prüfen, ob die bivalente Methylengruppe im Stande sei, die beiden, an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Sauerstoffatome des Brenzkatechins zu verbinden. Nun ist bisher (trotz zahlreicher, im Laboratorium des Hrn. V. Meyer angestellter Versuche) die Darstellung des Methylenbrenzkatechins:



noch nicht gelungen. Es wurde deshalb der Versuch mit dem Formylsubstitutionsprodukt desselben, dem Piperonal, angestellt, für welches der Versuch die einfache Formel

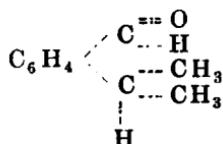


ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-------------|------------|-----------|
| Dampfdichte | 5.183 | 5.181. |

Der Versuch ward mit einem schön krystallisirten Präparate an-gestellt, welches Hr. Knecht der Güte des Hrn. Fittig verdankt.

Hr. Richard Meyer in Chur ist mit Versuchen beschäftigt, welche auf die Darstellung des dem Cymol isomeren Isopropyl-toluols abzielen. Durch Ueberleiten von reinem Cuminol:



über erhitzen Zinkstaub erhielt derselbe einen bei ca. 165^o siedenden

Kohlenwasserstoff, dessen nähere Untersuchung noch nicht beendet ist, in welchem indessen nach seiner Entstehung der gesuchte Körper erwartet werden darf.

Hr. V. Meyer hat vor längerer Zeit die Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit für Dampfdichtebestimmungen vorgeschlagen. Es war von Wichtigkeit, zu prüfen, ob dieselbe bei oftmaligem Erhitzen im Schwefeldampfe ihre Constanten nicht ändert. Er hat deshalb den Schmelzpunkt und das spec. Gewicht bei 444° a. für die frische Legirung, b. für das während Monaten oftmals im Schwefeldampf erhitze Metallgemisch bestimmt.

Der Schmelzpunkt wurde bei beiden genau gleich gefunden. Bezüglich des spec. Gewichtes ergab sich, dass 1 Gr. der oftmals erhitzten Legirung bei 444° ein Vol. von 0.1091 Cc. einnimmt, während für die ursprüngliche Legirung scharf dasselbe Resultat: nämlich¹⁾ 0.1092 Cc. gefunden ward.

Hr. Lunge berichtet über eine in seinem Laboratorium von Hrn. Watson Smith ausgeführte Arbeit über die reciproke Zersetzung von Oxalaten und Carbonaten. Die angeführten Zahlen bedeuten Procente von Natriumcarbonat; als Einheit gilt diejenige Menge des letzteren, welche bei vollständiger Umsetzung gebildet worden wäre. In allen Fällen werden gleiche Aequivalente der Körper in Berührung miteinander gebracht. Wirkung von Natriumoxalat auf die Carbonate von Calcium . in der Kälte 19.83 pCt., in der Hitze 22.90 pCt.

| | | | | | | |
|-------------|-----|------|---|---|-------|---|
| - Strontium | - | 7.63 | - | - | 7.38 | - |
| - Barium | . | 4.84 | - | - | 4.98 | - |
| - Blei | . . | 6.35 | - | - | 13.08 | - |

Wirkung von Natriumcarbonat auf die Oxalate von Calcium . in der Kälte 16.07 pCt., in der Hitze 52.35 pCt.

| | | | | | | |
|-------------|-----|-------|---|---|-------|---|
| - Strontium | - | 57.24 | - | - | 79.96 | - |
| - Barium | . | 73.20 | - | - | 87.96 | - |
| - Blei | . . | 81.54 | - | - | 90.61 | - |

Eine ähnliche reciproke Wirkung üben Natriumphosphat und Calciumcarbonat einerseits, Natriumcarbonat und Calciumphosphat andererseits aufeinander aus.

Derselbe berichtet über Versuche zur Darstellung von Benzoesäure aus Benzylchlorür, durch Kochen mit Salpetersäure, welche er durch Hrn. Petri anstellen liess; als günstige Verhältnisse erwiesen sich: 100 Benzylchlorür, 300 Salpetersäure von 35° B., 200 Wasser, 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorür verschwunden ist und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Benzoesäure, ohne Oeltropfen, erstarrt.

¹⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1219.

R. Gnehm hat nach der Egli'schen Methode α -Toluoldisulfosäure dargestellt.

In einer Mittheilung: „Ueber Darstellung einer Toluoldisulfosäure“, die er in Gemeinschaft mit Hrn. K. Forrer in diesen Berichten publicirte¹⁾, wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass durch Einwirkung von Toluoldämpfen auf erhitze Schwefelsäure möglicherweise eine Toluoldisulfosäure zu erhalten ist. Der Versuch hat diese Voraussetzung durchaus bestätigt.

Leitet man Toluoldämpfe in Schwefelsäure, welche in einer Retorte auf 240° erhitze worden, so findet energische Einwirkung statt; es wird neben Toluoldisulfosäure eine nicht unbedeutliche Menge Monodisulfosäure gebildet; der Retortenhals füllt sich mit weissen Dämpfen, ein Theil des verwendeten Toluols destillirt unverändert ab, SO₂ entweicht und der Retorteninhalt schwärzt sich bedeutend. Die Reaktionsmasse wird mit BaCO₃ versetzt und durch Filtration die gebildeten löslichen Salze von BaSO₄, Kohle und überschüssigem BaCO₃ getrennt. Die klare, wenig gefärbte Flüssigkeit enthielt die Bariumsalze der Mono- und Disulfotoluolsäure. Zur Trennung der Salze wird die wässrige Lösung mit Alkohol versetzt; der Niederschlag zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen monosulfosauren Salzes in Wasser aufgenommen und die Lösung wurde mit Alkohol präcipitirt. Der getrocknete Niederschlag ist beinahe reines toluoldisulfosaures Barium, zusammengesetzt nach der Formel C₇H₆S₂O₆Ba + H₂O.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|------------------|------------|-----------|
| Ba | 33.82 | 33.23 |
| H ₂ O | 4.44 | 4.69. |

Das Chlorid, C₆H₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \right.$ krystallisirt in feinen Nadeln oder

Prismen vom Schmelzpunkte 52°, erweist sich demnach als α -Toluoldisulfosäuredichlorid.

Durch Behandlung des Chlorides mit alkoholischem Ammoniak, entsteht das in durchsichtigen Prismen krystallisirende Amid der α -Toluoldisulfosäure; Schmelzpunkt 185°.

Wie vorausszusehen, hat sich somit durch Einwirkung von Toluoldämpfen auf erhitze Schwefelsäure als Hauptprodukt dieselbe Disulfosäure gebildet, die durch Behandlung des Toluols mit krystallisirter Schwefelsäure von Forrer und ihm erhalten wurde.

In Gemeinschaft mit Hrn. G. Wyss hat R. Gnehm seine Untersuchungen über „Derivate des Diphenylamins“ fortgesetzt. Es ist

¹⁾ Diese Berichte X, 542.

ihnen gelungen einen gelben Farbstoff, Tetranitrodiphenylamin, zu bereiten; aus Tetrabromdiphenylamin konnte durch Einwirkung von Salpetersäure eine gut charakterisirte Verbindung erhalten werden, welcher nach der Analyse die Formel $\text{NC}_{12}\text{H}_6\text{Br}_3(\text{NO}_2)_2$ zukommt. Das Tetranitrodiphenylamin liefert ein eigenthümliches Reductionsprodukt, das aber, seiner Unbeständigkeit halber, nicht näher untersucht werden konnte. Die Verfasser werden über ihre Versuche ausführlicher berichten.

331. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 187, Heft 2 u. 8.

- Wreden, F. Ueber die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen. S. 158.
 Derselbe. Ueber Tetrahydrosoxylol und die Constitution der Camphersäuren. S. 168.
 Stahlschmidt, C. Ueber eine neue in der Natur vorkommende organische Säure. S. 177.
 Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. d. S.:
 88. Pauly, M. Ammoniakderivate des Benzophenons und Acetons. S. 198.
 89. Heintz, W. Reducirende Wirkung der Knochenkohle bei niedriger Temperatur. S. 227.
 90. Derselbe. Zersetzung des Nitrosotriacetaminis mittelst Säuren. S. 238.
 91. Derselbe. Bildung von Phoron aus Nitrosotriacetamin. S. 250.
 Teclu, Nicolae. Ueber die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Anhydrid der Wolframsäure. S. 255.
 Schulz, Dr. Richard. Ueber drei Dichlorbenzoesäuren und einige Derivate des Trichlortoluols. S. 260.
 Schumann, Dr. Otto. Ueber die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen. S. 286.
 Salzer, Th. Ueber Unterphosphorsäure. S. 322.
 Habermann, J. Ueber eine Modification der Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung. S. 341.
 Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:
 Borns, Dr. H. Ueber die Paradibromsulfobenzolsäure. S. 350.

II. Journal für praktische Chemie.

Bd. 5, Heft 8, 9, 10.

- Jeanneret, J. Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pankreasfermente bei Luftabschluss. S. 358.
 Nencki, M. Zur Kenntniss der Leucine. S. 390.
 Carstanjen, E. Zur Kenntniss der Chinone. I. Derivate des Chinons aus Thymol und aus Campher. S. 398.
 Jörgensen, S. M. Ueber den sogenannten Herapatit und ähnliche Acidperjodide (Schluss). S. 418.
 Thomsen, Julius. Thermochemische Untersuchungen: XXIV. Ueber Platin und Palladium. S. 435.
 Kolbe, H. Zeichen der Zeit. II. S. 473.
 Carstanjen, E. Ueber das Verhalten der Chinone zu neutralem schwefligsaurem Kali. S. 478.