

3) s-Tetrachloranilin $\text{NH}_2 \text{Cl Cl Cl Cl}$ entsteht nach Le-simple¹⁾ bei der Reduction von Nitro-s-Tetrachlorbenzol. Schmelzpunkt 90°.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

489. Hermann Körner: Ueber Paradipropylbenzol und einige Derivate desselben.

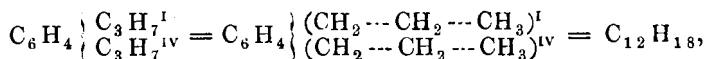
(Eingegangen am 21. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Nachstehenden beschriebene Darstellung des Paradipropylbenzols vom p-Dibrombenzol (Schm. 89°) aus, vermitteltst Normalpropylbromids und Natrium, sowie das Studium der hauptsächlichsten Derivate dieses neuen Kohlenwasserstoffes, geschah auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Paul Jannasch, und zwar im Anschluss an eine ausführlichere Untersuchung des p-Diäthylbenzols aus p-Dibrombenzol, Jodäthyl und Natrium, worüber demnächst einer der Schüler des genannten Chemikers nähere Mittheilungen machen wird.

Bei der Darstellung des Paradipropylbenzols stellte sich heraus, dass die beste Ausbeute statthat unter Beachtung folgender Verhältnisse. Bei Anwendung von Propyljodid zeigte sich die Ausbeute nicht so ergiebig, wie bei der des Brompropyls, zweitens begann, wenn letzteres angewandt wurde, die Reaction schon von selbst bei gewöhnlicher Temperatur und verlief regelmässiger. Ein Verdünnen der Mischung von Propylbromid und p-Dibrombenzol mit reinem Benzol empfiehlt sich ebenfalls als vortheilhaft. In Kolben mit hohen, weiten Steigeröhren wurden je (1 Mol.) 25.0 g p-C₆H₄Br₂, (3 Mol.) 39.0 g C₃H₇Br und (6 Mol.) 14.6 g Na, letzteres in frisch geschnittenen, dünnen Scheiben, mit 10 g reinem Benzol gemischt und 24 Stunden hingestellt, welche Zeit im Durchschnitt ausreichte zur Vollendung der freiwillig eintretenden Reaction. Darauf wurde der Inhalt jedes Kolbens mit noch 10 g Propylbromid versetzt und am aufgerichteten Kühler durch Quecksilber abgesperrt, im Paraffinbade zwei Stunden lang auf 120° C. erhitzt.

Nach beendetem Erhitzen destillirte ich mit freier Flamme ab und trennte das gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch durch fractionirte Destillation. Aus 150.0 g p-Dibrombenzol erhielt ich 11.0 g chemisch reines Paradipropylbenzol, welches bei 220—222° C. constant siedete, ohne hierbei Natrium im Geringsten anzugreifen.

Das p-Dipropylbenzol,



¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1868, 227.

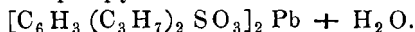
ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit von aromatischem, an Sassafrasöl erinnerndem Geruch. Es schwimmt auf Wasser und verbrennt angezündet mit stark russender Flamme. Mit heissen Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht.

Paradipropylbenzol-Sulfosäure



Dieselbe wurde aus ihrem Bleisalze dargestellt durch Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoffgas, Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade und Auskrystallisiren über Schwefelsäure. Sie krystallisirt in Büscheln von feinen, perlmutterglänzenden Nadeln, ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei $+62^\circ\text{C}$.

Paradipropylbenzolsulfosaures Blei

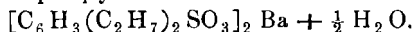


Dieses Salz wurde dargestellt, indem ich p-Dipropylbenzol mit so viel rauchender Schwefelsäure anhaltend schüttelte und digerirte als nöthig war, um eine in Wasser klar lösliche Verbindung zu geben. Letztere wurde mit reinem Bleicarbonat übersättigt, erwärmt, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Bleisalz krystallisirt in concentrisch vereinigten, hübschen, seidenglänzenden Nadelgruppen.

0.36475 g des lufttrockenen Salzes bei 200° bis zu constantem Gewicht getrocknet, verloren 0.0120 g Wasser. 0.35275 trockenes Salz mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht gaben 0.15435 g $\text{PbSO}_4 = 29.91$ pCt. Pb.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_3]_2\text{Pb}, \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	2.95 pCt.	3.29 pCt.
Pb	30.04 -	29.91 -

Paradipropylbenzolsulfosaures Barium



wurde aus dem p-Dipropylbenzolsulfosaurem Blei dargestellt durch Ausfällung des Bleies mit Schwefelsäure und Erwärmung der abfiltrirten Flüssigkeit mit überschüssigem Bariumcarbonat. Es krystallisirt in feinen, weissen, zu kugeligen Gebilden vereinigten Nadeln, verliert ähnlich dem Bleisalze sehr schwer sämmtliches Krystallwasser und kann ohne Nachtheil auf 180° erhitzt werden.

1.00 g des lufttrockenen Salzes bei 180° bis zu constantem Gewicht getrocknet gab 0.0144 g $\text{H}_2\text{O} = 1.44$ pCt. Zur Bariumbestimmung wurden 0.1381 wasserfreies Salz mit Schwefelsäure direct im Tiegel zersetzt und 0.0519 g BaSO_4 nach dem Glühen gefunden $= 22.096$ pCt. Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22.17 pCt.	22.096 pCt.
H ₂ O $\frac{1}{2}$ Mol.	1.43 -	1.44 -

Paradipropylbenzolsulfosaures Calcium
 $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ca + 9H_2O$.

Dieses Salz stellte ich aus dem Bleisalze dar durch Ausfällung des Bleis mittelst Schwefelsäure und Erwärmen der abfiltrirten Flüssigkeit mit reinem Calciumcarbonat. Durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol wurde das noch gelöste Calciumsulfat entfernt, und nun erst das Filtrat, nach Abdestillation des Alkohols, zur Krystallisation eingedampft.

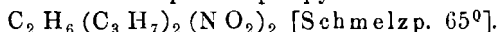
Das Kalksalz krystallisirt in grossen, orthorhombischen, glänzenden, farblosen Prismen, welche durch zwei Domflächen abgestumpft sind. Es verliert an der Luft, wahrscheinlich durch Wasserverlust, sehr bald seinen Glanz.

1) Zur Wasserbestimmung wurden mit Fliesspapier abgepresste Krystalle, 0.2634 g bei 160° bis zu constantem Gewicht getrocknet; sie verloren dabei 0.0639 g H₂O = 24.25 pCt.

2) Calcium-Bestimmung. 0.1995 g wasserfreies Salz mit Schwefelsäure zersetzt und nachher geglüht gaben 0.0523 g CaSO₄ = 7.69 pCt. Ca.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O 9 Mol.	23.68 pCt.	24.25 pCt.
Ca	7.66 -	7.69

Dinitroparadipropylbenzol



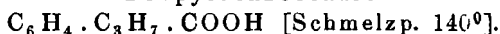
Diese Nitroverbindung entsteht, wenn p-Dipropylbenzol tropfenweis, unter Abkühlung, in rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Die erhaltene Lösung schüttet man in viel kaltes Wasser, sammelt die ausgefallene Nitroverbindung auf einem Filter, wäscht aus und krystallisirt das abgepresste und getrocknete Präparat aus Alkohol um.

Die Krystalle bilden grosse, rechtwinklige, farblose Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind; sie färben sich beim Liegen an der Lnft etwas gelblich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 65°. Gleichzeitig neben dieser krystallisirten Nitroverbindung entsteht noch ein flüssiges Produkt, über dessen Zusammensetzung ich in der später erscheinenden ausführlicheren Abhandlung das Nähere angeben werde.

Eine Verbrennung der vorliegenden Krystalle mit Kupferoxyd, sowie eine volumetrische Stickstoffbestimmung derselben, ergab die folgenden Zahlenwerthe:

	Berechnet	Gefunden
C	57.14 pCt	57.39 pCt.
H	6.34 -	6.70 -
O	25.39 -	— -
N	11.11 -	11.90 -

Propylbenzoësäure



Dieselbe wurde dargestellt durch Oxydation des Paradipropylbenzols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. gewöhnliche rohe concentrirte NO_3H verdrünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser). Die durch anhaltendes Kochen mit obigem Gemisch gewonnene Säure reinigt man zunächst durch Destillation im Dampfstrom, verdampft das mit Natriumcarbonat alkalisch gemachte Destillat auf ein kleines Volumen, fällt mit Chlorwasserstoffsäure und sammelt die ausgeschiedene Säure auf einem Filter. Nach dem Auswaschen, Abpressen und Trocknen befreit man die erhaltene Säure durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von den letzten noch anhängenden Spuren von Nitrosäure. Die so gereinigte, mit Wasserdämpfen flüchtige, einbasische Säure ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, selbst in siedendem Wasser nur schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform.

Aus der siedend heissen wässerigen Lösung krystallisirt sie in kleinen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop als monokline, sechseitige, schiefrhombische Prismen erweisen. Aus Alkohol, Benzol, Aether oder Chloroform krystallisirt sie in compacteren Krystallen, die aber dieselbe charakteristische Form zeigen. Sie sublimirt in langen und breiten Nadeln.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten, der sublimirten, wie auch der aus ihren Salzen durch Salzsäure ausgefallten Säure liegt genau bei 140°C .

Die Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd lieferte folgende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.17 pCt.	73.37 pCt.
H	7.31 -	7.72 -

Propylbenzoësaures Barium



Propylbenzoësäure wurde mit in Wasser vertheiltem reinen Bariumcarbonat erhitzt, die Lösung abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Das so erhaltene Salz krystallisirt in grossen, weissen, atlasglänzenden Blättern oder Tafeln. Es ist in Wasser bedeutend schwieriger löslich als benzoësaures oder äthylbenzoësaures Barium.

1) 0.2389 g des lufttrockenen Salzes bei 160° bis zu constantem Gewicht getrocknet, gaben $0.01775\text{ g H}_2\text{O} = 7.43\text{ pCt.}$

2) 0.22115 g wasserfreies Salz, mit Schwefelsäure zersetzt und nachher geglüht, gaben $0.1113\text{ g Ba SO}_4 = 29.58\text{ pCt. Ba.}$

	Berechnet	Gefunden
H_2O 2 Mol.	7.21 pCt.	7.43 pCt.
Ba	29.45 -	29.58 -

Propylbenzoësaures Calcium
 $(C_6H_4, C_3H_7, COO)_2Ca + 3H_2O$.

Durch Erhitzen von in Wasser vertheilter Propylbenzoëssäure mit reinem Calciumcarbonat erhalten. Das Salz krystallisirt in feinen, weissen, atlasglänzenden Nadeln. Es ist in Wasser leichter löslich als das Bariumsalz.

1) 0.2534 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0.03365 g H₂O = 13.27 pCt.

2) 0.21975 g wasserfreies Salz gaben 0.08155 g Ca SO₄
 = 10.91 pCt. Ca.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O 3 Mol.	12.83 pCt.	13.27 pCt.
Ca	10.91 -	10.91 - .

Durch Eintragen des Paradipropylbenzols in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure, erhielt ich einen in Nadeln krystallisirenden, bei 54° schmelzenden Nitrokörper. Ebenso wurde bei Behandlung des Paradipropylbenzols mit überschüssigem Brom eine aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Bromverbindung erhalten. Ueber die Natur dieser Derivate werde ich später ebenfalls ausführlichere Mittheilung machen.

Göttingen, im August 1878.

490. Victor Meyer: Zur Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (XI, 1684) beschreibt Herr A. W. Hofmann eine interessante Methode der Dampfdichtebestimmung, bei welcher der Dampf einer gewogenen Substanzprobe sich in einem, mit Luft erfüllten Rohr befindet, und sein Volumen durch Bestimmung der durch ihn verdrängten Luft ermittelt wird. Nach einem Verfahren, dessen Princip diesem sehr ähnlich ist, habe ich im Sommer 1877 und auch in diesem Frühjahr eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt, welche ich bisher der Gesellschaft noch nicht mitgetheilt habe, da es mein Wunsch war, das Verfahren, das bezüglich der Schärfe der Zahlen noch nicht strengsten Anforderungen entspricht, noch weiter auszubilden, über die ich nun aber kurz berichten möchte. Meine Absicht war dabei hauptsächlich, ein Verfahren auszuarbeiten für die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen.

Denkt man sich ein Gefäss von umstehend gezeichneter Form, mit ungefähr 100 cc Inhalt, durch einen, stets bis zur Marke *a* einzu-