

## Correspondenzen.

230. R. Gnehm, aus Zürich, am 19. Mai 1876.

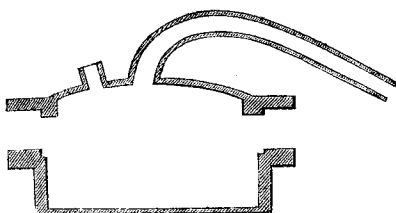
Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 13. März und 8. Mai.

Hr. V. Meyer zeigte eine Retorte aus Kupfer, welche in seinem Laboratorium von Hrn. E. ter Meer construiert worden ist, um Ketone und Aldehyde durch Destillation von Kalksalzen bequemer darstellen zu können, als es bis jetzt möglich war. Derartige Operationen sind bekanntlich bisher äusserst zeitraubend, da man nur mit sehr kleinen Portionen arbeiten darf. So schreiben z. B. Lieben und Rossi (Liebig's Ann. 158, S. 147) für die Darstellung des Butylaldehyds aus Buttersäure (zum Zwecke der Gewinnung von normalem Butylalkohol) vor, die Mischung gleicher Theile von buttersaurem und ameisensaurem Kalk in Portionen von nicht mehr als 10 Grm. zu destilliren. Die Darstellung grösserer Mengen normalen Butylalkohols, zu welcher sie Pfunde dieser Mischung verarbeiteten, war daher bis jetzt eine sehr umständliche Arbeit. Die Nachtheile des bisher in den Laboratorien gewöhnlich angewandten Verfahrens, die zur Anwendung so kleiner Portionen zwingen, sind wohl hauptsächlich darin zu suchen, dass man eine grössere Masse, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, an der Aussenfläche stark überhitzt werden müsste, ferner in der Gestalt des in der Regel hohen, länglichen Retortenbauches. Am vollkommensten müssten sich diese Uebelstände vermeiden lassen, wenn die zu destillirende Salzmischung auf einer Platte in dünner Schicht ausgebreitet wird und die Destillationsprodukte etwa in einem übergestülpten Trichter aufgefangen werden. — Die ter Meer'sche Retorte, deren Einrichtung aus den beistehenden Figuren (Querschnitt  $\frac{1}{4}$  der natürlichen Grösse) wohl ohne Weiteres erhellt, entspricht diesen Bedingungen sehr nahe zu,

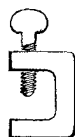
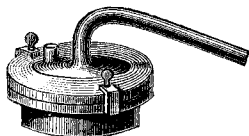
Retorte von Kupfer

 $\frac{1}{4}$  nat. Grösse

Querschnitt



Ansicht



Schraube

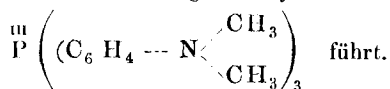
und leistet daher bei Darstellungen der genannten Art vortreffliche Dienste. Hr. ter Meer hat sich bei der Bereitung von Phoron aus kamphersaurem Kalk derselben mit grossem Vortheil bedient. Ferner wurde von Hrn. J. Barbieri zur Darstellung von normalem Butylalkohol 1 Kilo der oben erwähnten Salzmischung in Portionen von 50 Grm. aus der Kupferretorte destillirt und dabei 270 Grm. getrockneten Rohaldehyds erhalten. Lieben und Rossi erhalten aus der gleichen Menge, die sie aus kleinen Glasretorten in Mengen von je 10 Grm. destilliren, etwa 250 Grm. Obwohl also die Zahl der Destillationen von 100 (nach Lieben und Rossi) auf 20 herabgedrückt ist, war doch die Ausbeute durchaus befriedigend. Nach Beendigung der Destillation enthält die Retorte lockeres, rein weisses Calciumcarbonat, das man unter Entfernung des Deckels nur hinauszuerwerfen braucht, um ohne weitere Reinigung die Retorte für eine neue Destillation verwenden zu können; während bekanntlich die Entfernung der Destillationsrückstände aus den kleinen Glasretorten oft sehr schwierig ausführbar ist und eine nur einmalige Benutzung derselben, wenn es sich um 100 Destillationen handelt, wohl sein Missliches hat.

In wie weit die Retorte auch für die Gewinnung von sehr hoch siedenden, resp. sublimirenden Produkten geeignet ist, bleibt dahingestellt; für solche würde vielleicht eine etwas andere Gestalt und grössere Weite des Halses empfehlenswerth sein.

Hr. J. Hanimann sprach über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dimethylanilin.

Hr. Weith hatte früher, in der Absicht, unvollständig substituirtes Guanidin darzustellen, eine Mischung von Dimethylanilin, Diphenylbarnstoff und Phosphortrichlorid auf 150—160° erhitzt und dabei die Bildung von Chlormethyl, sowie einer phosphorhaltigen krystallinischen Base beobachtet. Er veranlasste den Vortragenden, zunächst das Verhalten des Phosphortrichlorids auf Dimethylanilin zu studiren.

Werden beide Verbindungen einige Stunden auf ca. 160° erhitzt, so bildet sich reichlich Chlormethyl und die wässrige Lösung der Reaktionsmasse liefert mit Natronlauge einen halbfesten Niederschlag, der viel Dimethylanilin enthält. Durch Kochen mit Wasser kann letzteres entfernt werden. Wird dann der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, so wird eine krystallinische, weisse Base erhalten, deren vollständige Analyse und bisherige Untersuchung zur Formel



Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf über 160° spaltet dieselbe Chlormethyl ab. Es ist zu erwarten, dass bei vollständiger Entmethylierung sich daraus das Triamidotriphenylphosphin bildet, aus

welchem wohl Triphenylphosphin selbst sich wird darstellen lassen. Die Quantität der erhaltenen Verbindung ist übrigens nicht sehr bedeutend. Jedenfalls entstehen schon bei der Reaction des Phosphor-trichlorids selbst methylärmere Verbindungen.

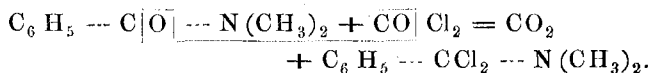
Es wird das Studium dieser Reactionsverhältnisse im hiesigen Universitätslaboratorium fortgesetzt.

Hr. F. Hallmann hat im Laboratorium des Hrn. V. Meyer das Diäthyl- und Dimethylbenzamid dargestellt, in der Erwartung, dass man daraus durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd zu einer der Phtalsäuren werde gelangen können, in ähnlicher Weise, wie Michler der Uebergang von Dimethylanilin zur Dimethylamidobenzoëssäure gelang. Chlorbenzoyl wirkt auf wasserfreies Dimethyl- und Diäthylamin äusserst heftig ein, es wurde daher sowohl das Chlorid als die Basen je mit dem 8fachen Volumen Aether verdünnt, die salzsauren Salze der ätherischen Lösung mit Wasser entzogen und die über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung verdunstet.

Diäthylbenzamid bildet ein farbloses bei 268—270° C. (uncorr., corr. 280—282°) siedendes Oel, das mit Wasser nicht mischbar ist; in wässriger Salzsäure löst es sich, wird aber durch Wasserzusatz wieder gefällt.

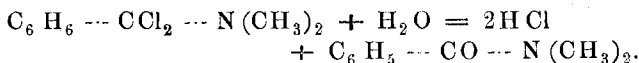
Das Dimethylbenzamid bildet starke, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 41—42° und dem Siedepunkte 255—257° [uncorr.]. In nicht ganz reinem Zustande einmal geschmolzen bleibt es zuweilen wochenlang flüssig und erstarrt dann von selbst durch die ganze Masse. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt das Amid ganz glatt in salzsaures Dimethylamin und Benzoëssäure.

Gleiche Volume flüssigen Phosgens und Dimethylbenzamids wurden in ein Rohr eingeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen; am andern Tage war die Mischung zu einem Kuchen harter, weisser Krystalle erstarrt. Beim Oeffnen des Rohrs entwichen Ströme reiner Kohlensäure und das Phosgen war völlig verschwunden. Die Krystalle rauchten an feuchter Luft, rochen ähnlich wie Chlorbenzoyl und zersetzten sich mit kaltem Wasser glatt in Salzsäure und Dimethylbenzamid; hiernach hat das Phosgen auf das Amid genau in derselben Weise gewirkt, wie nach Wallach's Versuchen Phosphorpentachlorid mit Amiden reagirt:

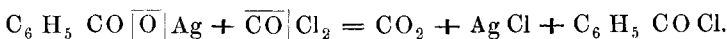


Das so entstandene Dimethylbenzamidchlorid, ein Repräsentant der interessanten Körperklasse, die Wallach Amidchloride genannt hat, bildet weisse, äusserst zerfliessliche Krystalle, die bei ca. 36° C. schmelzen, soweit sich bei einer so zersetzbaren und hygroskopischen

Substanz der Schmelzpunkt überhaupt angeben lässt; sein Verhalten gegen Wasser resp. an feuchter Luft entspricht der Gleichung:



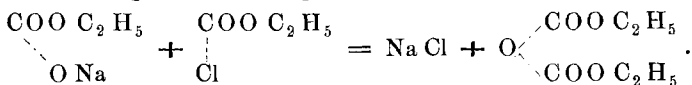
Dass das Phosgen hier schon bei gewöhnlicher Temperatur genau wie  $\text{PCl}_5$  wirkt, erscheint von Interesse; während nun die Amidchloride, mit Phosphorchlorid bereitet, mit Phosphoroxychlorid vermengt erhalten werden, tritt hier neben ihnen nur ein Gas, Kohlen-säureanhydrid, auf. Die beschriebene Reaction erinnert an das von V. Meyer untersuchte Verhalten des Phosgens gegen benzoësaures Silber, welches bekanntlich, auch genau entsprechend der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf benzoësaure Salze, nach der folgenden Gleichung verläuft:



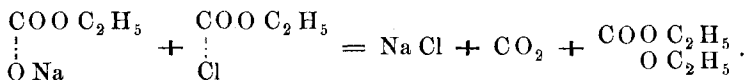
Vor 7 Jahren hat Hr. V. Meyer die Dicarbonsäure des Schwefels, resp. deren Aether:  $\text{S} \begin{cases} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{cases}$  beschrieben, welcher durch

Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{S}$  auf Chlorkohlensäureäther entsteht. Da es nicht gelingt, die analoge Sauerstoffverbindung, den Aether der Dicarbonsäure des Sauerstoffs:  $\text{O} \begin{cases} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{cases}$  durch Einwirkung von

$\text{Ag}_2\text{O}$  auf Chlorkohlensäureäther zu erhalten, so hat Hr. G. Wyss versucht, dieselbe durch Behandlung von absolut trockenem äthyl-kohlensauren Natrium mit Chlorkohlensäureäther zu gewinnen, indem er hoffte, die folgende Gleichung realisiren zu können:



Allein die Reaction verlief nicht im gewünschten Sinne; bei gelindem Erwärmen der Mischung entweicht Kohlensäure und unter Abscheidung von Kochsalz wird Kohlensäureäther gebildet, welcher durch Bestimmung des Siedepunktes und der sonstigen Eigenschaften leicht nachgewiesen werden konnte. Die sehr glatte Reaction entspricht dem Schema:



Hr. H. Wald hat im Laboratorium des Hrn. V. Meyer das Studium der Azoderivate des Diphenyls begonnen. Aus Paranitrodiphenyl erhielt er bei Einwirkung von Natriumamalgam ein schön ziegelrothes Reduktionsprodukt, das, in den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln unlöslich, sich aus heissem Anilin umkrystallisiren lässt und sich intensiv roth in conc. Schwefelsäure löst. Er ist mit der Untersuchung desselben sowie der aus dem Isodinitro- und Mononitrodi-phenyl entstehenden Azokörper beschäftigt.

### 231. A. Henninger, aus Paris, 23. Mai 1876.

Akademie, Sitzung vom 8. Mai.

Die HH. H. St. Claire Deville und H. Debray haben das Osmium in reinem Zustande bereitet, indem sie Osmiumsäure in Dampfform durch reine Kohle (durch Zersetzen von Benzol erhalten) reducirten. Bei dieser Operation findet man häufig in dem Rohre neben Osmium eine in kupferrothen Schuppen krystallisirende Substanz, welche aus einem Osmiums sesquioxyd  $\text{Os}_2\text{O}_3$  besteht.

Leitet man durch ein rothglühendes Rohr Osmiumsäuredampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure, so bildet sich pulverförmiges Osmiummetall, welches sich bei hoher Temperatur in seinem 3—4fachen Gewichte Zinn auflöst und beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst.

Das krystallisirte Osmium bietet eine gräulichblaue Farbe dar; seine Krystallform ist der Würfel oder ein dem Würfel sehr nahe stehendes Rhomboëder. Es ist härter als Glas. Das Osmium besitzt die grösste bekannte Dichte 22.477.

Nach einer von Hrn. A. Damour ausgeführten Analyse enthält das neuerding unter dem Namen Onyx von Tecali (Mexico) in den Handel gebrachte Mineral:

$\text{Ca CO}_3$	89.46
$\text{Mg CO}_3$	2.92
$\text{Fe CO}_3$	6.60
$\text{Mn CO}_3$	0.36
$\text{H}_2\text{O}$	0.60
	<hr/> 99.94

Dichte 2.77; wird durch Flussspath geritzt. Das Mineral besteht aus wellenförmigen Schichten von verschiedenen Nüancen; seine Farbe spielt zwischen milchweiss, gelbweiss und hellgrün; häufig ist es von braunen oder rothen Adern (Eisenoxyd) durchzogen. Die gelben, grünen oder weissen Theile sind durchscheinend.

Hr. Lecoq de Boisbaudran beschreibt kurz ein Verfahren zur Gewinnung des Galliums, und berichtet sodann über die Fällbarkeit des Kobalts durch Zink. Wie bekannt schlägt Zink aus reinen Kobaltlösungen weder in der Kälte noch in der Wärme Kobalt nieder; ganz andere Erscheinungen beobachtet man, wenn die Lösung gleichzeitig fremde Metalle enthält, welche durch Zink abgeschieden wer-