{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1880 . Jan.-Juni.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1880

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France



Eugen Franz Freiherr Gorup von Besanez

geb. am 15. Jan. 1817. gest. am 24. Nov. 1878.

O. O.
ORSAY

CPm 9

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

DREIZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR-JUNI.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1880.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut
der Grossh. Techn. Hochschule
Darmstadt

ANNEX
Ausgeschieden
Hessische Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt

Verzeichniss

der

Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1880.

Ehren-Mitglieder.

Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen (erwählt 13./1. 1868).
Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).
Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).
Brodie, Bart. B. C., F. R. S., Brokham Warren, Reigate, London (erwählt 15./12. 1873).
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università, Rom (erwählt 15./12. 1873).
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., 14 Lancaster Gate, Hyde Park, London (erwählt 15./12. 1873).
Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).
Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W.C. (erwählt 15./12. 1873).
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).
Zinin, Professor N., Mitglied der Kais. Akademie der Wissenschaften, Petersburg (erwählt 15./12. 1873).
Kirchhoff, G., Professor u. Geh. Regierungsrath, Margarethenstr. 4, Berlin (erwählt 21./12. 1877).
Stenhouse, Dr. J., 17 Rodney-Str., Pentonville, London (erwählt 21./12. 1877).
Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester (erwählt am 19./12. 1879.)
Marignac, Professor C. v., Genf (erwählt am 19./12. 1879).

E.M. = Ehrenmitglied; L.M. = Lebenslängliches Mitglied;
O.M. = Ordentliches Mitglied; A.M. = Ausserordentliches Mitglied.

Abbott. Dr. Griffith, Assist. a. med. chem. Laborat. d. Univ. of Pennsylvania, Philadelphia. [A.M.]
Abel, Prof., F.R.S., Royal Arsenal, Woolwich S.E. [L.M.]
Abeljanz, Dr. H., Zürich. [O.M.]
Adair, Alfred, Heidelberg, Villa Bergheim. [O.M.]
Adlerskron, Dr. H. Behagel v., pr. Adr. Train & Hellmers, Dellbrück bei Mühlheim a. Rh. [O.M.]
Ador, E., Professor, Genf. [L.M.]
Aeby, Dr. Carl, Docent, Basel, Neusätze 4. [O.M.]
Aguiar, A. A. de, Professor am Polytechnicum, Lissabon. [O.M.]
Ahrens, Dr. W., Oberlehrer an der Realschule I. Ord., Osterode am Harz. [O.M.]
Akestorides, Theagenes, Unzular 3, Constantinopel-Scutari. [O.M.]
Alberti, R., Regierungsstr. 1, Magdeburg. [O.M.]
Albrecht, Dr. M., Esplanadenstr. 9, Riga. [O.M.]
Alexeyeff, P., Professor a. d. Universität, Kiew (Russland). [O.M.]
Allert, Rud., Georgenstr. 34/36. NW., Berlin. [O.M.]
Allihn, Felix, Ass. a. landwirth. Inst., Lindenau, Leipzig. [O.M.]
Alsberg, M., Dr. phil., New-York, 244 Pearl Str. [O.M.]
Althaus, Dr. Bernh., Posen, Mühlenstr. 11 III. [O.M.]
Ambühl, Dr. G., Staatschemiker, St. Gallen. [O.M.]
Ammon, Georg, Assist. an der polyt. Schule, Kanalstr. 38, München. [O.M.]
Anderson, Dr. J.H., The Grammar School, Portsmouth. [O.M.]
Andreae, Dr. Hans Carl, Lab. d. Polytechn., Dresden. [A.M.]
Andreae, Dr. Philipp, Chemiker in K. Michel's Bierbrauerei, Göggingen bei Augsburg. [O.M.]
Andreoni, J. Gustav, 10 Via Carlo Alberto, Turin, Italien. [O.M.]
Andresasch, Rudolf, Graz, Steiermark. [O.M.]
Andrews, S., Göttingen, Weender Chaussée 2. [A.M.]
Angell, Alexander, München, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule. [A.M.]
Annaheim, Dr. J., Winterthur. [O.M.]
Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn. [O.M.]
Antweiler, Peter J., Bonn, Heerstr. 106. [A.M.]
Antz, K., Chem. Laborat. d. Polytechn., München. [O.M.]
Appenzeller, H., per Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]

Arendt, Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig. [O.M.]
Arkum, H. von, Apotheker, Groningen. [A.M.]
Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London. [L.M.]
Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen. [O.M.]
Aronheim, Dr. phil., Privatdocent, München, Barerstr. 52 III. [O.M.]
Aronstein, Dr. L., Lehrer der Chemie a. d. kgl. Militair-Academie zu Breda. [A.M.]
Arzberger, Ed., pr. Adr. Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach. [O.M.]
Arzruni, Dr. A., Privat-Docent a. d. Univ., Köthenerstr. 26a W., Berlin. [O.M.]
Aschenbrandt, cand. phil. H., Cassel, Querallée 4. [O.M.]
Ascher, Dr. M., Berlin W., Linkstr. 41. [O.M.]
Atkinson, Dr. E., Prof., Portesbery Hill, Camberley. [O.M.]
Atkinson, R. W., Prof. of Chemistry, Tokio, Japan. [O.M.]
Atkinson, S., Dispensing Establishment, London W., 35 Bakerstr., Portman Square. [A.M.]
Atterberg, Dr. A., Kalmar, Schweden. [O.M.]
Auerbach, Gustav, p. Adr. F. Bayer & Co., Elberfeld. [O.M.]
Aufschläger, Dr. G., Assistent, Chem. Laborat. d. Polytechnicums, Dresden. [O.M.]
Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74 SW., Berlin. [O.M.]
Austen, Peter Townsend, P. O. Box 130. Stapleton P. O., Staten-Island, New-York. [O.M.]
Babcock, S. Moulton, Ithaka, Tompkins Co. No. 4, U.S.A. [O.M.]
Babo, Hofrath Dr. Freiherr von, Freiburg i. B. [O.M.]
Bach, Dr. O., Königstr. 5, Leipzig. [O.M.]
Bachmeyer, Wilhelm, Weissenburg am Sand in Baiern. [O.M.]
Baetcke, Dr. C., Berlin SO., Prinzenstr. 88. [A.M.]
Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 1, München. [O.M.]
Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg. [O.M.]
Ballo, Dr. M., Lehrer der Chemie an der Ober-Realschule, Pest. [O.M.]
Bamberger, Eug., Berlin NW., Dorotheenstr. 78/79. [A.M.]
Bandrowski, Ernst v., Krakau, Staatsgewerbeschule. [O.M.]
Bannow, Dr. A., Köpnickerstr. 167 I., SO. Berlin. [O.M.]
Bantlin, Dr. Aug., Constanz, Chem. Fabrik. [O.M.]
Barac, Milutin, Wagenmannsche Kerzenfabrik, Himbergerstr., Wien. [O.M.]
Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutica nella Università, Pisa. [O.M.]
Barbieri, Joh., Ass. a. Agric.-chem. Lab., Oberstrass Zürich. [O.M.]
Barker, Dr. G. F., Prof., Univers. of Pensylvania, Philadelphia, Pa. [L.M.]

Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London. [O.M.]
Barnes jr., R. L., Oakhall Buckhurstbill, Essex, England. [O.M.]
Barrelet, Bernard, pr. Adr. J. Weissgerber, St. Peter bei Barr i. E. [O.M.]
Barsilowsky, J., Assist., Chem. Univers.-Laborat., Kiew. [O.M.]
Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
Barth, Dr. Max, Assistent, landwirthschaftl. Versuchsstation, Carlsruhe, Baden. [O.M.]
Bartz, Dr. W., Hamersleben bei Wegersleben. [O.M.]
Basarow, Dr. A., Universität, Kiew. [O.M.]
Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig. [O.M.]
Bässmann, Dr. Rud., Schwerin i. M. [O.M.]
Baswitz, Dr. M., Halle a. S., Zuckerraffinerie 8. [O.M.]
Bauer, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Wien. [O.M.]
Baumann, Professor Dr. E., Physiolog. Institut, Dorotheenstr. NW., Berlin. [O.M.]
Baumert, Dr. Georg, Assistent an der agriculturchem. Versuchsstation zu Halle a. S., Karlstr. 11. [O.M.]
Baumstark, Prof. Dr. F., Universität, Greifswald. [O.M.]
Baur, Albert, Chem. Laboratorium der Cantonschule in Chur. [O.M.]
Baur, Dr. Rich., Professor, Blaubeuren bei Ulm i. Württ. [O.M.]
Bayne, Herbert A., Professor, Kingston, Ontario. [O.M.]
Baynes, James, Analytical Chemist, Hull. [O.M.]
Bechi, Guido von, Mühlhausen i. E., Techn. Hochschule. [O.M.]
Becker, Dr. Ferd., München, Chem. Labor. d. Academie. [O.M.]
Becker, Dr. Franz, Rosengasse 13 II, Prag. [O.M.]
Becker, P., Karlsruhe, Kriegsstr. 110. [A.M.]
Becker, Th., Chemiker, Alt-Ranft b. Freienwalde a. O. [O.M.]
Beckmann, Dr. Ernst Otto, Ass. Braunschweig, Polytechn. [O.M.]
Beckurts, Dr. Heinr., Bad Nauheim, chem. Fabrik. [O.M.]
Bedson, P. Philips, Oak Leigh, Marple near Stockport. [O.M.]
Beer, A., Strassburg i. E., Chem. Institut. [O.M.]
Beese, E., Apotheker, Königslutter bei Braunschweig. [O.M.]
Behr, Dr. A., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., 106 Wall Street, New-York. [O.M.]
Beilstein, Prof. F., Technol. Institut, St. Petersburg. [L.M.]
Bel, A. le, prép. de chimie, Pechelbronn (Elsass), 12 rue de l'Odeon. [L.M.]
Bell, Charles J., München, chem. Laborat. [O.M.]
Bell, Dr. Chichester A., London WC., University College, Gowerstr. [O.M.]
Belli, Dr. L., Colmantstr. 25, Bonn. [O.M.]
Bělohoubek, Dr. August, Docent, Chem. Laborat., Prag. [O.M.]
Bemmelen, Dr. J. M. van, Leiden, Holland. [O.M.]

Bender, Joh. Georg, Berlin NW., Georgenstr. 34/36. [A.M.]
Bender, Dr. Ph., Hüningen i. E. [O.M.]
Bender, Dr. R., Apotheker, Coblenz. [O.M.]
Bendix, D., Prince Regent's Wharf, Victoria Docks, London E. [A.M.]
Benedikt, Dr. Rudolph, k. k. techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]
Benjamin, Marcus, 43 East, 67th Str., New-York. [O.M.]
Bensemann, Dr. R., Stettin, Wilhelm-Str. 22. [O.M.]
Bente, Dr. F., Ebstorf bei Uelzen (Hannover). [O.M]
Benzinger, Dr. E., Carlsruhe, Westend-Str. 39. [O.M.]
Béran, Alfr., München, Arcisstr. 16a II. [A.M.]
Berend, Dr. Ludwig, Berlin W., v. d. Heydtstr. 12 II. [O.M.]
Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig. [O.M.]
Berendes, Dr. Joh., Assistent an der landwirth. Versuchsstation in Breslau, Matthiasplatz 6. [O.M.]
Berger, F., Neue Königstr. 88 II., NO. Berlin. [O.M.]
Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden. [O.M.]
Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Sophienstr. 1a. [O.M.]
Beringer, Dr. E., Charlottenburg, Sophienstr. 1a. [O.M.]
Berlien, Dr. E., Palmaille 3, Altona. [O.M.]
Bernhard, Carl, Rigihaus, Chur, Schweiz. [A.M.]
Bernhardi, Dr. R., Director, Chem. Fabrik, Stassfurt. [O.M.]
Bernheimer, Oscar, Wien I., Chem. Univ.-Laborat. [O.M.]
Bernthsen, Dr. Aug., Priv.-Doc., Heidelberg, Bergheimerstr. 85. [O.M.]
Bertels, Dr. G. A., 6 Theaterstr., Riga. [O.M.]
Berthoru, Emil, München, Chem. Lab. d. Acad. d. Wissensch. [A.M.]
Bertram, Dr. Jul., per Adr. Schimmel & Co., Leipzig. [O.M.]
Beutnagel, Dr., Schlesischestr. 13/14, SO. Berlin. [A.M.]
Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim. [O.M.]
Beyer, Dr. Al., 166 Boulevard Leopold, Antwerpen. [O.M.]
Beyer, Bruno, Leipzig, Emilienstr. 3 pt. [O.M.]
Bibanow, N. A., Chemiker d. Türkischrothfärberei v. Peter Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir. [O.M.]
Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen. [O.M.]
Biedermann, Dr. Rud., Kesselstr. 7., N. Berlin. [O.M.]
Bielefeldt, Max, Pauliner Str., Göttingen. [A.M.]
Bihn, G.F., Director of the Greenwich Chemical Works, Philadelphia, 140 South Delaware Avenue. [A.M.]
Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz. [O.M.]
Binder, Dr. F., Rupersdorf bei Schönberg in Mecklenburg. [A.M.]
Binder, Otto, München, Heizversuchs-Station. [O.M.]
Bindschädler, R., Chemiker, Basel. [O.M.]
Birnbaum, Dr. K., Prof., Polytechn. Carlsruhe. [O.M.]
Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern). [O.M]
Bischoff, Dr. C., Saarbrückerstr. 13 II., N. Berlin. [O.M.]

Bischoff, Dr. Karl, Aschaffenburg, Chem. Inst. d. kgl. Centralforst-Lehr-Anstalt. [O.M.]
Blaikie, J. Adrian, 9 Palmerston Road, Edinburg. [L.M.]
Blake, Dr. James, Calistoga, California, U. S. A. [A.M.]
Blankenhorn, Dr. A., Privat-Docent und Präsident des deutschen Weinbauvereins, Carlsruhe. [O.M.]
Blankenhorn, Dr. Ernst, Müllheim im Breisgau. [O.M.]
Blasse, Professor Ch., Löwen (Belgien). [O.M.]
Blatzbecker, Dr. A.A., Bibergasse 3, Frankfurt a.M. [O.M.]
Blochmann, Dr. R., Priv.-Doc., Univ.-Lab., Königsberg i. Pr. [O.M.]
Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden). [O.M.]
Blumenthal, Dr. M., Grossbeerenstr. 26 II., SW. Berlin. [O.M.]
Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriet, Romann & Viguoy, 22 Rue du Bourbonnais, Lyon. [O.M.]
Bock, Joh., Chem. techn. Lab. d. Polytechnicums, Carlsruhe. [O.M.]
Bock, R., Freiburg i. Br., Chem. Univers.-Laborat. [A.M.]
Böcking, Dr. Eduard, Eisern bei Elserfeld, Westfalen. [O.M.]
Böckmann, Dr. A., Chemiker, Basel. [O.M.]
Bodenbender, Dr. H., Direct. d. Zuckerfabr., Wasserleben. [O.M.]
Bodewig, Dr. C., Schildergasse 96 II, Cöln. [O.M.]
Boedeker, Dr. C., Professor, Göttingen. [O.M.]
Bogdanoff, A., Assist., Chem. Univers.-Laborat., Petersburg. [O.M.]
Boguski, J. J. von, Zlotastr. 18, Warschau. [O.M.]
Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt, Wien. [O.M.]
Böhringer, Dr. Ad., Chemiker, Winnenden, Chem. Fabrik. [O.M.]
Böhringer, Carl, Bönnigheim, Württemberg. [A.M.]
Bolas, Th., Stanley House, Turnham Green, London. [O.M.]
Bolle, Johann, Leiter der Versuchs-Station, Görz. [O.M.]
Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Stettin. [O.M.]
Bolton, Dr. H. C., Prof., Trinity College, Hartford, Conn. [L.M.]
Bonet, Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid. [O.M.]
Bonhorst, Carl v., Assistent, Instituto industrial, Lissabon. [O.M.]
Bonière, Alb., Paris, No. 4, Rue de Gramont. [O.M.]
Bonné, Dr. Julius, Adolfs-Allee 9, Wiesbaden. [O.M.]
Borchers, Dr. Willy, bei E. de Haën, List (Hannover). [O.M.]
Born, Dr. Osc., Darmstadt, Obere Kies-Str. 67. [O.M.]
Bornemann, F., Verden an der Aller. [O.M.]
Bornemann, Dr. Wilh., Meerane in Sachsen. [O.M.]
Börnstein, Dr. Ernst, Strassburg i. E., Wilhelmergasse 21. [O.M.]
Borodin, A., Prof. a. d. med.-chir. Acad., St. Petersburg. [L.M.]
Bosscha, J., Tharsis, Kupfermine, Huelva (Spanien). [O.M.]
Bosse, Aug., Director der Zuckerfabrik Weissenfels. [O.M.]
Bötsch, Conrad, Stud. Chem., Wien I., Elisabethstr. 14. [O.M.]
Böttger, Professor R., Frankfurt a. M. [O.M.]

Böttinger, Dr. Carl, Polytechnicum, Braunschweig. [O.M.]
Bourcart, R., à la Boissière, Genf, Universität. [A.M.]
Bowen, Hy. C., 238 East 49th Str., New-York. [O.M.]
Brandenburg, Rud., per Adr. Société anonyme v. Produits chimiques, Ruysbroeck bei Brüssel. [O.M.]
Brandt, Dr. C., Chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim. [O.M.]
Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren. [O.M.]
Braun, Dr. O., Fabrikant, Schöneberger Ufer 33., W. Berlin. [O.M.]
Braun, R., Chemiker, Venloerstr. 34, Ehrenfeld bei Cöln. [O.M.]
Brauner, Bohuslaw, cand. phil., Prag, Wassergasse 5. [O.M.]
Brautlicht, J., Wendeburg bei Braunschweig. [O.M.]
Bredt, Julius, Strassburg i. E., Schiffleutgasse 18. [A.M.]
Bredt, Dr. Paul, pr. Adr. Otto Bredt & Co., Barmen. [O.M.]
Brenken, Dr. O., Brandenburgerstr. 17, Cöln. [O.M.]
Breuer, Dr. Aug., Marburg. [O.M.]
Brieger, Dr. Ludwig, Berlin NW., Charité. [A.M.]
Briest, Otto, Betriebs-Dirigent der Harzer Werke zu Rübeland und Zorge. [O.M.]
Brimmer, Dr. Carl, Agric.-chem. Versuchs-Station, Regenwalde i. P. [O.M.]
Brinck, C., Braunschweig, Kastanienallee 17 I. [A.M.]
Brix, Dr. P. W., Charlottenburg, Berlinerstr. 14 II. [O.M.]
Brodie, Bart. B. C., F. R. S., Brokham Warren, Reigate, London. [E.M.]
Brouwer, Rz., Dr. P., Lehrer der Chemie an der höheren Bürgerschule, Deventer. [O.M.]
Brown, A. Crum, Prof., University Edinburgh. [L.M.]
Brown, Frederic, London, 83 Adelaide Road, Haverstock Hill. [L.M.]
Brown, Horace T., 47 Highstr., Burton on Trent. [O.M.]
Brückner, Dr. A., Rothestr. 23, Göttingen. [O.M.]
Brügelmann, Dr. G., Agricult.-Chem. Laborat., Leipzig. [O.M.]
Brühl, Dr. Jul. W., Lemberg, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule. [O.M.]
Bruinsma, Dr. Vitus, Lehrer, Leeuwarden. [A.M.]
Brunck, Dr. H., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Brüning, Dr. A., Höchst a. M. [L.M.]
Brunnemann, Dr. C., Assistent, Chem. Univ.-Laborat., Greifswald. [A.M.]
Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock. [O.M.]
Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Davel No. 3, Lausanne. [O.M.]

Brunner, Jos. C. A., Chem. Lab. d. Polytechnicum, München. [O. M.]
Bruylants, Professor Gustav, Univ.-Laboratorium, Löwen. [O. M.]
Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh. [O. M.]
Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. höher. Bürgerschule, Bremen. [O. M.]
Buchka, K., Dr. phil., München, Arcistr. 14. [O. M.]
Buchler, Herrm., Chininfabrik, Braunschweig. [O. M.]
Büchner, Dr. Ernst W., Pfungstadt bei Darmstadt. [O. M.]
Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München. [O. M.]
Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsch. Oberrealschule zu Graz. [O. M.]
Bücking, Dr. Rud., Wien I, Lichtenauer Gasse 9 II. [O. M.]
Buckney, E., 12 Brunswick Square, Camberwell, London S.E. [O. M.]
Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld, Nordwall 49. [O. M.]
Bühring, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik, Lytsche, St. Petersburg. [O. M.]
Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen. [O. M.]
Bullock, John Lloyd, 3 Hannoverstr., London W. [O. M.]
Bundy, Fredrik, Chemiker, Zuckerfabrik Arlöf bei Malmö. [A. M.]
Bungener, Dr. Henry, Lab. de Chimie de l'Univ., Genf. [O. M.]
Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg. [E. M.]
Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, München. [O. M.]
Burg, Professor Dr. E. A. van der, Leiden. [O. M.]
Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I., W. Berlin. [O. M.]
Burghard, Dr. Aug., pr. Adr.: Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [O. M.]
Buri, Dr. E., Bern, Brumgass-Schütte 27. [O. M.]
Burkhardt, Dr. G. A., Neukirch Romanshorn, Thurgau. [O. M.]
Burney, Dr. Wm., Baltimore, John Hopk. Univ. Md., U. S. A. [A. M.]
Burr, E. C., 1722 Valejostr., San Francisco (Californien). [O. M.]
Busch, Julius, Dr. phil., Minden (Westfalen), Lindenstr. [O. M.]
Byk, Dr. H., Kastanien-Allee 10, Berlin N. [O. M.]
Byk, Dr. Siegmund, Pappel-Allée 11, Berlin N. [A. M.]
Calderon y Arana, L., Professor a. d. Univers. Santiago de Galicia, Strassburg, Mineral. Instit. d. Univ. [O. M.]
Calliess, Dr. Franz, Altmoabit 18, Berlin NW. [O. M.]
Calm, Arthur, Assist. a. chem.-techn. Laborat. d. Polytechn., Zürich. [A. M.]
Cannizzaro, Professor S., Instituto chimico della regia Università, Rom. [E. M.]
Carl, Friedrich, Assistent, Polytechnicum, München. [O. M.]
Carnelley, Thomas, Fern Lea, Fallowfield, Manchester. [L. M.]
Carnelutti, Dr. G., Vice-Director am Istituto Chimico Panisperna, Rom. [A. M.]

Caro, Dr. Heinr., Mannheim. [O.M.]
Carstanjen, Dr., Professor, Sidonienstr. 5, Leipzig. [O.M.]
Cartmell, Roland, Burton on Trent. [O.M.]
Cassel, Albert, 20 Leopoldstr., Heidelberg. [A.M.]
Cech, Dr. C. O., Petersburg, Zabalk-Prosp. No. 10. [O.M.]
Chambon, Dr. Ed., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwighafen a. R. [O.M.]
Chandler, E. F., School of Mines, corn. 49 Str. and 4th ave, New-York. [L.M.]
Chojnacki, Dr. K., Warschau, Marsgalkowska 57. [O.M.]
Christel, G., Apotheker, Lippstadt (Westphalen). [O.M.]
Christiani, Dr. Arthur, Berlin, Kurfürstenstr. 43, Berlin. [O.M.]
Christomanos, A., Professor, Universität, Athen. [O.M.]
Christopher, George, London SW., Clapham 8, Rectory Grove. [O.M.]
Ciamician, Giacomo, I. Universitäts-Laboratorium, Wien. [O.M.]
Claassen, Dr. Herrm., Aschbuden p. Grunau, Westpreussen. [O.M.]
Claësson, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund. [O.M.]
Claisen, Dr. L., Bonn, Chem. Institut. [O.M.]
Clark, J. W., Assist. am Royal Indian College in Coopers Hill, Staines near London. [A.M.]
Clark, William Inglis, Edinburgh, 26 S. B. Canongate. [O.M.]
Clarke, F. W., University, Cincinnati, Ohio. [O.M.]
Classen, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
Claus, Dr. A., Professor a. d. Universität, Freiburg (Breisgau). [O.M.]
Clausnizer, Dr. F., Assistent an der Holländ. Landes-Versuchs-Station, Wageningen, Niederlande. [O.M.]
Cleminshaw, E., Belvedere, London S.E. [O.M.]
Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. C. G. Zimmer in Mannheim. [O.M.]
Clemm, Dr. August, Ludwigshafen a. R., Director der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik. [O.M.]
Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Clemm, Dr. Conr., Darmstadt. [O.M.]
Clercq, D. de, Haarlem, Holland. [O.M.]
Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris. [O.M.]
Cleve, Dr. P. F., Professor an der Universität Upsala. [O.M.]
Clowes, Dr. Frank, Sidmouthroad, Newcastle, Staffordshire. [L.M.]
Cohen, Dr. J., Fabrikdirector, Keizersgracht RR. 188, Amsterdam. [O.M.]
Cohn, Lassar, Königsberg i. Pr, Neue Dammgasse 23. [A.M.]
Cohn, Max, Berlin NW., Moabit, Werft-Str. 5 I. [O.M.]
Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde b. Moabit, Berlin NW. [O.M.]

Conen, Dr. J., Techn.-chem. Lab. d. Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
Conrad, Dr. M., Prof., Königl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]
Conrad, Dr. William, Würzburg, Chem. Instit. [A.M.]
Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, Aux Baumettes, Nice, Alpes maritimes, France. [L.M.]
Coray, Dr. Balthasar, Betriebsleiter der Schwefelsäurefabrik, Neu-Moldawa, Süd-Ungarn. [O.M.]
Cosack, Joseph, Chem. Institut, Kiel. [A.M.]
Cossa, Dr. Alph., Prof., Direttore della Stazione sperimentale d'Agricoltura, Rue de l'hopital 32, Torino (Italia). [O.M.]
Councler, Constantin, pflanzenphysiol. Versuchs-Station, Tharand, Sachsen. [O.M.]
Cournault, A., à Malzeville près Nancy, Meurthe et Moselle, (Frankr.) [O.M.]
Couvée, Dr. J. J., Middelburg in Holland. [O.M.]
Craatz, H., Freiburg i. Br., Chem. Institut. [A.M.]
Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mockau bei Leipzig. [O.M.]
Cronander, Dr. A. W., Docent an der Universität, Upsala. [O.M.]
Crossley, John H., British Alcali Works in Widnes, Lancashire (England.) [O.M.]
Cuno, Ehler, Techniker, Linden v. Hannover, Falkenstr. 43. [O.M.]
Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden). [O.M.]
Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C. [O.M.]
Czermak, Franz, Secretair d. Naturforscher-Vereins, Brünn. [A.M.]
Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg. [O.M.]
Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
Damm, Dr. Gust., Stuttgart, Casernenstr. 30. [O.M.]
Dangel, Stanislaus v., Chemiker, Dieuze (Lothr.), Saline. [O.M.]
Dannenbaum, Dr. H., Kloster Gröningen, Reg.-Bezirk Magdeburg. [A.M.]
Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C. [O.M.]
Darmstädter, Dr. L., Charlottenburg, Salzufer 8. [O.M.]
Daube, Dr. W., Doc., Hann. Münden, Kgl. Forst-Akademie. [O.M.]
Dawson, Dan., Milnesbridge, Huddersfield, England. [O.M.]
Debus, Dr. H., Professor a. Guys Hospital, London. [O.M.]
Dechend, Dr. F. von, Deutsche Reichsbank, W. Berlin. [O.M.]
Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich. [O.M.]
Dehmel, Dr. Boleslav, Zawodzie bei Kattowitz, Reg.-Bez. Oppeln. [O.M.]
Dehn, Dr. Fr., Schöningen, Braunschweig. [O.M.]
Dekkers, P. J., Chem. Univers.-Laborat., Leiden. [O.M.]
Delbrück, Dr. Max, Dorotheenstr. 38/39., NW. Berlin. [O.M.]
Delitsch, Gottfr., Chemist, care of T. & H. Smith & Co., 21 Duke St., Edinburgh. [O.M.]

Demarcay, E., 150 Boulevard Haussmann, Paris. [A. M.]
Demel, Wladimir, Prof., Troppau (Oester.-Schlesien). [O. M.]
Demole, Dr. E., Chimist, Genf, 4 rue Bellot. [O. M.]
Dennstedt, Dr. M., Lieutenant a. D., Waldemarstr. 64., SO. Berlin. [O. M.]
Denzel, Dr. Jul., Stuttgart, Uhland'sche Apotheke. [O. M.]
Deutsch, Alfred, Univ.-Lab., Georgenstr. 35., NW. Berlin. [O. M.]
Dias, E. S., Compenhia Lisbonense de Illuminaçao à Gaz in Lisboã. Rua de Boã Vista. [A. M.]
Dieckhoff, Dr. Emil, bei Frau Bode, Bürgerstr., Göttingen. [A. M.]
Diehl, Dr. C., adr. K. Oehler, Offenbach. [O. M.]
Diehl, Dr. Oscar, per Adr. F. M. Hämmerle in Dornbirn, Vorarlberg. [O. M.]
Diehl, Dr. Theod., pr. Adr. Farbenwerke, Höchst a. M. [O. M.]
Diepenbroick, Dr. W. Frhr. v., Zuckerfabrik Ossendorf bei Ehrenfeld bei Cöln a. R. [O. M.]
Dieterich, Eug., Fabrik. pharm. Präp., Helfenberg b. Dresden. [O. M.]
Dietrich, Georg, Bad. Anilin- u. Sodafabr., Ludwigshafen a. R. [O. M]
Dittler, Dr. G. Aug., Höchst a. M. [O. M.]
Dittmann, G., Berlin SW., Friedrich-Str. 19. [O. M.]
Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow. [O. M.]
Dobbin, Leonard, Würzburg, Ludwigst. 23 III. [O. M.]
Doebner, Dr. O., Priv.-Doc. a. d. Universität, Georgenstr. 34., NW. Berlin. [O. M.]
Domac, Julius, Magister d. Pharmacie, Vinkovce in Slavonien. [O. M.]
Domeier, Albert, 47 Basinghall Str., London. [O. M.]
Donath, Dr. Julius, Privat-Docent, Baja in Ungarn, Comitat Bács. [O. M.]
Doremus, Dr. Ch. A., 70 Union Square, New-York. [O. M.]
Dornemann, G. W., 190 Rue nationale, Lille. [O. M.]
Dorp, Dr. W. A. van, 124 Heerengracht, Amsterdam. [O. M.]
Dörrenberg, Dr. O., Opladen. [O. M.]
Doyer, Dr. J. W., Amersfoort, Holland. [O. M.]
Drebes, Dr. Franz, Eldena b. Greifswald. [O. M.]
Drechsel, Prof. Dr. E., Leipzig, Sophienstr. 21. [O. M.]
Drehschmidt, H., Chemiker der städt. Gaswerke, Müllerstr. 184a., N. Berlin. [O. M.]
Drevermann, Dr. Aug., Heilige Geist-Str., Hotel Hamburg., Berlin. [O. M.]
Driedger, Adolf, per Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkusen bei Cöln. [O. M.]
Droncke, Dr. F., Bockenheim bei Frankfurt a. M. [O. M.]
Dubois, Ed., Prof. a. d. Universität, Gent. [O. M.]
Dudley, William L., 320 Johnstonstr., Covington, Kentucky. [O. M.]
Düesberg, Victor, Bochum, pr. Adr.: Hrn. Justizrath Düesberg. [A. M.]

Dulk, Dr. S., Assistent am Laboratorium der Geolog. Landesanstalt, Berlin, Wartenburg-Str. 9. [O.M.]
Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]
Dumreicher, Oscar, Frhr. von, Wien I., Rothenthurmstr. 15. [A.M.]
Dunklenberg, R., adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
Dunstan, Wyndham Rowland, 16 Errington Road, St. Peters Park, London W. [A.M.]
Dürre, M., Fabrikbesitzer, Sudenburg-Magdeburg. [O.M.]
Durrwell, Eugen, Chemiker bei Herrn Carrey, Saida, Prov. Oran, Algier. [O.M.]
Duve, Dr. A., Adler-Apotheke, Metz. [O.M.]
Dyckerhoff, Dr. K., Wolverhampton, 2 Bath Road. [O.M.]
Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld. [O.M.]
Ebert, Gustav, Strassburg i. E., Chem. Institut. [A.M.]
Ebert, Dr. Robert, Coswig in Sachsen. [O.M.]
Eberwein, A., pr. Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
Ebrard, Dr. Rud., p. Adr.: Bindschädler & Busch, Basel. [O.M.]
Ebstein, Professor W., Göttingen. [O.M.]
Edzardi, Dr. Conrad, Hohenheim b. Stuttgart. [O.M.]
Egli, Walter, pr. Adr. K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
Ehrhard, Dr. W., Chem. Laborat., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
Ehrlich, Dr. L., Glauchau in Sachsen. [O.M.]
Eichhorn, Professor H., Dorotheenstr. 38/39., NW. Berlin. [O.M.]
Eickemeyer, Dr. Karl, Hüningen i. E. [O.M.]
Eisenberg, James, Berlin, Dorotheenstr. 68. [A.M.]
Eisenberg, Louis, Johannisgasse 1, Wien. [O.M.]
Eisenlohr, H., Chemiker bei C. F. Böhringer u. Söhne, Mannheim. [O.M.]
Eitner, Wilh., Director der Versuchs-Station für Leder-Industrie, Gumpendorferstr. 89, Wien VI. [O.M.]
Ekmann, G., Stockholm, Dröttningsg. 66. [O.M.]
Ekstrand, Dr. Å. G., Docent an der Universität, Upsala. [O.M.]
Elb, Max, Fabrikbesitzer, Dresden. [O.M.]
Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf. [O.M.]
Elliot, Dr. James F., London, c. o. Umney, Layman & Co., 50 Southwalk-Str. [O.M.]
Embden, Dr. F. C. E. van, Apotheker, Utrecht. [A.M.]
Emde, Dr. B., Opladen, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
Emmerich, Dr. Rud., Assistent, Hospitalstr. 9 II, Leipzig. [A.M.]
Emmerling, Dr. A., Hafenstr. 2, Kiel. [O.M.]
Emmerling, Dr. Oscar, Chemisches Laboratorium, Münster i. W. [O.M.]
Emmert, August, Dominicanerplatz 4, Würzburg. [O.M.]
Endemann, Dr. Herrm., 33 Nassau Str., New-York. [O.M.]

Engelbrecht, Dr. A., Chemiker, Hamburg, Steindamm 72 I. [O.M.]
Engelhorn, Dr. Friedr., Berlin NW., Moabit, Werftst. 5. [O.M.]
Engler, Dr. C., Prof. a. Polyt., 119 Kriegsstr., Carlsruhe. [O.M.]
Engeström, Dr. N., Alnarp, Åkarp (Schweden). [O.M.]
Erbslöh, C. Hugo, Düsseldorf. [O.M.]
Erdmann, Dr. C. G., in Firma: Erdmann & Jacoby, Altona. [O.M.]
Erdmann, Dr. E. O., Professor, Lichterfelde bei Berlin. [O.M.]
Erdmann, Ernst, Strassburg i. E., Chem. Instit. [A.M.]
Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Ottensen. [O.M.]
Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München. [O.M.]
Erréra, Léon, 6 Rue Royale, Brüssel. [O.M.]
Erzinger, Heinrich, Chem. Fabrik von Frey-Herzog, Aarau. [O.M.]
Esenbeck, Ed., Kgl. Reallehrer, Kitzingen. [O.M.]
Espenschied, Dr. R., Fabrikbesitzer, St. Goar. [O.M.]
Etard, A., 49 Boulevard Voltaire, Paris. [A.M.]
Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III. [O.M.]
Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch. [O.M.]
Eykman, J. F., Shyakujio Mekuroboshi Ichome, Tokio, Japan. [O.M.]
Fabian, Dr. C., Duisburg. [O.M.]
Fabiny, Professor, Dr. Rud., Klausenburg in Ungarn. [O.M.]
Falck, Dr. F. A., Professor, Kiel. [O.M.]
Farries, Th., F. C. S., 16 Colemanstr., London E. C. [O.M.]
Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stuppach bei Gloggnitz, Nied.-Oest. [O.M.]
Faust, Dr. Aug., Göttingen. [O.M.]
Feder, Ludw., Dr., Physiolog. Institut, München. [O.M.]
Fehling, Prof. Dr. H. von, Geh. Rath, Stuttgart. [O.M.]
Felbermeyer, Dr. Felix, verlängerte Ludwigstr., Worms a. Rh. [O.M.]
Feldmann, Dr. A., Bremen. [O.M.]
Felmayer, Victor, Kettenhofer Druckfabrik, Schwechat b. Wien. [A.M.]
Ferguson, John, Prof., University, Glasgow. [L.M.]
Feuerlein, Carl, Halle a. S., Chem. Instit. [A.M.]
Fick, Dr. Ad., Prof. d. Physiologie, Würzburg, Kapuzinergasse 19. [O.M.]
Fieberg, Dr. E., Philippstr. 24 II., Berlin. [O.M.]
Field, Prof. Alfr. W., Cambridge, Mass. U. S. A. [O.M.]
Fikentscher, Frdr., Tübingen, Uhlandstr. 10 III. [A.M.]
Fileti, Dr. Michele, Vicedirettore del' Laboratorio chim. dell' Università, via Panisperna, Rom. [O.M.]
Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua. [O.M.]
Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg). [O.M.]
Finkener, Dr. R., Professor, Flottwellstr. 14, W. Berlin. [O.M.]
Firle, M., Breslau, Gartenstr. 8. [A.M.]

Fischer, Dr. Emil, Chem. Laborat. d. Akademie, München. [O.M.]
Fischer, Dr. Eugen, Stuttgart., Böblingerstr. 37. [O.M.]
Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover. [O.M.]
Fischer, Fr., Chem. Laborat. des Polytechnicum, München. [O.M.]
Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M. [O.M.]
Fischer, Heinrich, Assistent am Polytechnicum, Wien. [O.M.]
Fischer, Jos., Chemiker der österreich. Alizarinfabriks-Gesellschaft, Königsberg bei Eger in Böhmen. [O.M.]
Fischer, Max, Adjunct am Lyceum, Strassburg i. E. [O.M.]
Fischer, Dr. O., Chem. Laborat., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
Fischli, Dr. H., bei Hrn. Schnerf, Uetikon a. See Zürich. [O.M.]
Fisher, W. W., University Museum, Oxford. [O.M.]
Fittica, Dr. F., Privatdocent, Marburg. [O.M.]
Fittig, Dr. R., Prof., Universität Strassburg i. E. [O.M.]
Fitz, Dr. Alb., Strassburg i. Els., Züricher Str. 25. [O.M.]
Flawitzky, F., Kasan, Docent d. Chemie a. d. Univ. [A.M.]
Fleck, Hugo, Teplitz. [O.M.]
Fleischer, Rich., *Dr. med., Privat-Docent*, Erlangen. [O.M.]
Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz. [O.M.]
Fletscher, Jos., Dublin, Watling-Street 51—54. [A.M.]
Flight, Dr. W., British Museum, London. [O.M.]
Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg, Els. [O.M.]
Fontaines, O. de, Paris, 34 Rue de la Montagne St. Geneviève. [A.M.]
Forrer, Karl, pr. Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabr., Offenbach a. M. [O.M.]
Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand. [O.M.]
Forster, Dr. Arthur, Schönberg bei Mühltroff. [OM.]
Forster, Dr. Fr., pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel. [O.M.]
Forster, Dr. J., Prof. d. Hygiene a. d. Univers., Amsterdam, Nicolaus Witsenkade No. 8. [A.M.]
Förster, Dr. Otto, NW. Berlin, Moabit, Kirchstr. 18 I. [O.M.]
Forster, Stuart, Queen Anne's Mansions, London SW. [O.M.]
Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Leiden, Niederlande, Rapenburg 4. [O.M.]
Franck, Dr. A., Leibnitzstr 80., Charlottenburg bei Berlin. [O.M.]
Frank, E., Elberfeld, p. Adr.: Bayer & Co. [A.M.]
Frank, Dr. G., Fabrikbesitzer, Küppersteg bei Cöln. [O.M.]
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., 14 Lancaster Gate, Hyde Park, London. [E.M.]
Fraude, Dr. Georg, Mannheim, Chem. Fabrik Lindenhoff. [O.M.]
Freese, Dr. C., Gewerbeschule, Brieg. [O.M.]
Frerichs, Dr. Fr., Leipzig, Gohlis, Möckernsche Str. 5. [O.M.]
Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 4, NW. Berlin. [O.M.]

Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden. [O.M.]
Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden. [E.M.]
Fresenius, Dr. Wilh., Strassburg i. E., Krutenau-Str. 42. [A.M.]
Freund, Dr. A., Prof. am Polyt., Lemberg, St. Georgeplatz [O.M.]
Frey, Dr. J. H., Firma: Frey & Sening, Marienstr. 14, Leipzig. [O.M.]
Freytag, Bruno, Leipzig, Chem. Univ. Laborat. [A.M.]
Frick, W., Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i./Br. [O.M.]
Friederici, Dr. Theod., Franzstr. 7, Königsberg i./Pr. [O.M.]
Friedheim, Carl, Berlin W., Potsdamerstr. 105a. [A.M.]
Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160, W. Berlin. [O.M.]
Friedländer, Louis, Berlin, Georgenstr. 34/36. [A.M.]
Friedländer, Dr. Paul, Chem. Lab., München, Arcisstr. 1. [O.M.]
Friedländer, Dr. S., Proskau. [O.M.]
Friedrich, Dr. R., Assistent am chem. Institut, Würzburg. [O.M.]
Fris, Goesta, pr. Adr. Hylin & Co., Stockholm. [O.M.]
Friswell, Richard J., 10 Clapton Square, London E. [O.M.]
Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig. [O.M.]
Fritzsche, Dr. P., Ass. a. Polytechn., Braunschweig. [A.M.]
Fritzsche, Dr. Theodor von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a./M. [L.M.]
Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 87., N. Berlin. [O.M.]
Fronmüller, Dr. C., pr. Adr. Farbenwerke, Höchst a. M. [O.M.]
Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris. [O.M.]
Fuchs, Alfr., Assistent am Chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M].
Fuchs, Aug., Fabrikbesitzer, Crefeld. [A.M.]
Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol). [O.M.]
Fuchs, Dr. E., landw. Lehranstalt, Cappeln in Schleswig. [O.M.]
Fuchs, Dr. Friedr., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
Fumouze, Dr. V., Faubourg St. Denis 78, Paris. [O.M.]
Fürth, Hugo, I. Universitäts-Laboratorium, Wien. [O.M.]
Fuss, C., Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Labor. [A.M.]
Gabba, Dr. Luigi, Prof. d. Chemie, Mailand, Piazza Cavour 4. [O.M.]
Gabriel, Dr. S., Priv.-Doc. a. d. Univ., Auguststr. 60 II., N. Berlin. [O.M.]
Gaehtgens, Dr. Carl, Prof., Louisenstr., Rostock. [O.M.]
Gaess, Dr. Franz, p. Adr.: Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
Gaidnei, John, 3 Hannoverstr., London W. [O.M.]
Gallik, Geza von, Apotheker, Sator Allya Ujehly (Ungarn). [O.M.]
Gänge, Dr. Christ., Privatdocent, Jena. [O.M.]
Gans, Dr. L., Frankfurt a. M. [O.M.]
Gantter, Dr. Fr., Stuttgart, Neckarstr. 44 III. [O.M.]
Garton, R. C., Woolston bei Southampton. [A.M.]
Garzarolli Thurnlackh, Carl v., Ass. a. Univ.-Lab., Graz. [O.M.]
Gaube, Dr. Fr., adr. Hoesterey & Gaube in Eitorf a. d. Sieg. [O.M.]

Gebhard, Dr. F., Göttingen, Rosdorfer Weg 2. [O.M.]
Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden. [O.M.]
Geilinger, Joh. C., Chemiker, adr. Gebr. Geilinger, Winterthur, Schweiz. [O.M.]
Geisler, Carl, Chem. Laboratorium, Strassburg. [O.M.]
Geissler, Dr. H., Nachfolger Franz Müller, Bonn. [O.M.]
Geldermann, H. J. H., Delft, Chem. Labor. d. polytechn. Schule. [A.M.]
Genth, F. A. jr., Philadelphia, Univ. of Pensylvania. [L.M.]
Genz, Dr. B., Köpnickerstr. 142 II., SO. Berlin. [O.M.]
Geoghegan, Edward G., West Riding, Wakefield, Engld. [A.M.]
Gerber, Dr. N., Thun, Schweiz. [O.M.]
Gerichten, Dr. E. von, München, Arcisstr. 1. [O.M.]
Gerlach, Albert, Neues chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Gerland, Dr. B. W., p. Adr.: F. Steiner & Co., Church, Lancashire, England. [O.M.]
Gerlich, Dr. Gust., Schöningen. [O.M.]
Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein. [O.M.]
Gerr, Julius, Chem. Laboratorium d. techn. Hochschule, München. [A.M.]
Gerresheim, H., Assistent, Techn.-chem. Laboratorium des Polytechnicums, Aachen. [O.M.]
Gerstl, R., University College, London W. C. [O.M.]
Geuther, Anton, Professor, Universität Jena. [O.M.]
Geyger, Dr. A., Michaelskirchplatz 23, Berlin. [O.M.]
Giacoso, Dr. med. Pietro, Physiol.-Chem. Labor., Bern. [A.M.]
Gibbs, Wolcott, Professor, Cambridge, Mass. [O.M.]
Giessler, H., Professor, Cannstadt, Wilhelmstr. [O.M.]
Gilbert, Dr. H., Baumwallstr. 14, Hamburg. [O.M.]
Gilm, Dr. Hugo von, Ober-Realschul-Professor, Wiener-Neustadt. [O.M.]
Gilmer, Dr. L., Höchst a. M. [O.M.]
Gintl, Dr. Wilh., Prof. am deutschen Polytechnicum, Prag. [O.M.]
Girard, Ch., 20 Rue des écoles, Paris. [L.M.]
Girtanner, C. Ferd., pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Lyon. [O.M.]
Glaser, Dr. C., Anilinfabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Glasner, R., Freiburg i. Br., Chem. Instit. [A.M.]
Glassner, Dr. Hugo, Bruchsal in Baden. [O.M.]
Glatzel, Dr. Eman., Königl. Gewerbeschule, Breslau. [O.M.]
Gleichmann, L., Carlsruhe, Zähringerstr. 11. [A.M.]
Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy. [O.M.]
Gnehm, Dr. Rob., Professor, Schwanden, Canton Glarus. [O.M.]
Gocht, C., Chemiker, Ebersbach bei Löbau. [O.M.]

Goess, Bruno, Chemiker, München, Arcisstr. 1. [O.M.]
Goes, G., Chemiker bei Rechtsanwalt Pfugel in Bamberg. [O.M.]
Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien. [O.M.]
Goldberg, Dr. Alwin Heinr., Assistent am Chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dresden-Altstadt. [O.M.]
Goldenberg, Dr. H., Adolfs-Allee 9, Wiesbaden. [O.M.]
Goldschmidt, Carl, Stud., p. Adr.: Dr. O. Kersten, Plan-Ufer 93, S. Berlin. [O.M.]
Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91., SW. Berlin. [O.M.]
Goldschmidt, Dr. S. A., New-York, 59 Liberty Str. N. S. [O.M.]
Goldschmidt, Victor, Hütten-Ingenieur, Heidelberg, Haupt-Str. 88. [A.M.]
Goldschmiedt, Dr. Guido, Chem. Institut der Universität, Wien IX, Wasagasse 9. [O.M.]
Gooch, J. A., Dr. phil., Newport R. I., U. S. A. [A.M.]
Göpner, C., Director der rhein. Dynamitfabrik, Opladen, Rheinprov. [O.M.]
Goppelsröder, Dr. F., Prof., Director, Mülhausen i. Els. [O.M.]
Göring, Dr. Th., München, Amalienstr. 1. [O.M.]
Gossmann, Arthur, Glasgow, 79 Robertson Street. [O.M.]
Gossmann, Jul., Charlottenstr. 77, Berlin SW. [O.M.]
Götte, Joseph, St. Petersburg, poste restante. [O.M.]
Götter, Dr. Herm., Wolfenbüttel. [O.M.]
Göttig, Dr. Christian, Mürwik bei Flensburg. [O.M.]
Gradmann, Dr. Arnold, bei Herrn Gebrüder Freuler in Ennenda (Glarus) Schweiz. [O.M.]
Graebe, Dr. C., Professor, Universität, Genf. [O.M.]
Graeff, Dr. Franz, Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br. [O.M.]
Graham, Charles, D. Sc. University College, London W. C. [O.M.]
Gramp, Friedr., Assistent an der Industrieschule, Nürnberg. [O.M.]
Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Gostreestr., Hannover. [O.M.]
Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry, 11 Pemberton Gardens; Upper Holloway London. [O.M.]
Greene, Dr. Wm. H., 1812 Greenestr., Philadelphia, Pa. [O.M.]
Greenish, J. Edward, 20 New Street, Dorset Square, London. [A.M.]
Greif, Ernst, Laurenburg (Nassau). [O.M.]
Greiff, Dr. Ph., Universitäts-Laboratorium, München. [O.M.]
Grenfell, John Granville, Clifton College Bristol. [A.M.]
Grete, Dr. E. A., Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
Griess, John P., F. R. S., Burton on Trent. [O.M.]
Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern. [O.M.]
Grodzki, M., Schlesischestr. 13/14, SO. Berlin. [O.M.]

Gröner, J., Fabrikbesitzer, Köpnickerstr. 74, SO. Berlin. [O.M.]
Grosbans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam. [O.M.]
Grosheintz, Henry, Paris, Rue d'Assas 76. [O.M.]
Grossmann, Fräulein Malvina, St. Petersburg, Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Grote, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig. [O.M.]
Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass). [O.M.]
Groves, Ch. E., Upper Kennington Lane 80; London S. E. [L.M.]
Grube, Dr. L., Göttingen, Groner Chaussée 10. [O.M.]
Grubenmann, U., Prof., Cantonschule, Frauenfeld (Canton Thurgau). [O.M.]
Gruber, Dr. Max, München, Hygien. Institut. [O.M.]
Gruenzweig, Dr. C., Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Grüneberg, Dr. H., Cöln, Holzmarkt 25a. [O.M.]
Grünling, Friedr., Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E. [O.M.]
Guckelberger, Dr., Giessenhagen bei Grossalmerode. [O.M.]
Gukassianz, P., Baku, Kaukasien, Russland. [O.M.]
Gundelach, Carl, Asnières près Paris, 2 Rue de Bretagne. [O.M.]
Gundelach, Emil, Gisors, Dep. Eure. [O.M.]
Gürke, Dr. O., p. Adr.: Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. [O.M.]
Guthzeit, Max, Universitäts-Laboratorium, Würzburg. [O.M.]
Gutknecht, H., Assistent, Zürich, Polytechnicum. [A.M.]
Güttler, Dr. Carl, von der Tannstr. 8 III., München. [O.M.]
Gyiketta, J., p. Adr.: Farbenfabrik v. Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach. [O.M.]
Gysin, Hans, pr. Adr. Joh. R. Geigy, Basel. [O.M.]
Haarhaus, Dr. A., adr. G. B. Rossbach, Barmen. [O.M.]
Haarhaus, W., Göttingen. [O.M.]
Haarmann, Dr. W., Holzminden a. d. Weser. [O.M.]
Haas, Th., Prof., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]
Habermann, Dr. J., Professor d. techn. Hochschule, Brünn. [O.M.]
Haege, Theodor, Berlin, Klosterstr. 35. [O.M.]
Haen, Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List bei Hannover. [O.M.]
Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E. [O.M.]
Haesselbarth, Dr. Paul, Bernburg. [O.M.]
Haffter, H., Apotheker, Weinfelden, Schweiz. [O.M.]
Hagemann, John, Cincinnati, Ohio, 106 Barikstreet. [O.M.]
Hagen, Dr. I.S., Physiol. Inst., Christiania, Münkedamsvejen 80. [O.M.]
Hagenbuch, Dr. H., Offenbach, Wald-Str. 9. [O.M.]
Hahn, Dr. Eduard, p. Adr.: Hofarchitect Hahn, Peterhof b. St. Petersburg. [O.M.]
Hake, Dr., Queenwood College, Hampshire, England. [A.M.]

Hake, Cecil N., Stassfurt. [O.M.]
Hale, Albert C., p. Adr.: Koester & Co. American Bankers, Heidelberg. [O.M.]
Hall, Dr. Lyman B., John Hopkins University, Baltimore, Md. [O.M.]
Haller, Alb., Chef des trav. pratiques, Nancy, École sup. de pharm. [L.M.; A.M.]
Hallock, Prof. Dr. Ed. J., Atlanta, Georgia, U. S. A. [O.M.]
Hamberger, Dr. Paul, Apothekenbes., Oblau i. Schl. [O.M.]
Hamburger, Dr. Sgfr., Posen; kl. Gerberstr. 8a. I. [O.M.]
Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala. [O.M.]
Hammerbacher, Dr. Fr., Nürnberg, Geiersberg 14. [O.M.]
Hammerschlag, Dr. W., pr. Adr. Farbenwerke, Höchst a. M. [O.M.]
Hanhart, Ulrich, Assistent, Zürich, Univ.-Laborat. [A.M.]
Hänlein, Friedr., Apotheker „zum Stern", Fürth b. Nürnberg. [O.M]
Hansen, Dr. Adolf, Erlangen, Kath. Kirchenplatz 2. [O.M.]
Hansen, H., Freiburg i. Br., Herrenstr. 23. [O.M.]
Hantzsch, Arthr. Rud., Chem. Univ.-Labor., Würzburg. [A.M.]
Harcourt, A. Vernon, Prof. F. R. S., Christchurch College, Oxford. [L.M.]
Harder, Dr. H., Danzig, Büttelgasse 9. [O.M.]
Harding, Aug., Assistent am chem. Laboratorium der University of Berkeley, California. [O.M.]
Harmsen, W., Rostock, Chem. Univ.-Labor. [A.M.]
Harnack, Dr. Erich, Privatdocent, Strassburg i. E. [O.M.]
Harpe, Charles de la, Cité 1, Genf. [O.M.]
Harperath, Ludwig, Chem. Lab. d. Polytechnicums, Carlsruhe. [O.M.]
Harrow, Dr. George H., 5 Wetherby Terrace, Earl's Court, London. [O.M.]
Hart, Edw., Lafayette College, Easton Pensylvania U.S.A. [O.M.]
Hartmann, Dr. Oscar, pr. Adr. Chem. Fabrik J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln. [O.M.]
Hartwig, Ernst C., Leipzig, Sidonienstr. 45 II. [O.M]
Hartwig, Dr. F. C., Mainkur bei Frankfurt a. M. [O.M.]
Hasenbach, Dr. W., München, Schelling-Str. 8. [O.M.]
Hasenclever, R., Betriebs-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen. [O.M.]
Hasse, Dr. Georg, Saarau in Schlesien. [O.M.]
Hasselt, A. van, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Assen (Holland). [O.M.]
Hassenkamp, Dr. Hugo, Elberfeld, Vogelsaue 6. [O.M.]
Hauchecorne, W., Bergrath, Invalidenstr. 42, N. Berlin. [L.M.]
Hausamann, Dr. Oscar, Liesnig bei Wien, bei F. A. Sarg's Sohn. [O.M.]

Hauser, Dr. Th., per Adr. Farbenwerke, Höchst a. M. [O.M.]
Häussermann, Dr. Carl, pr. Adr.: Weiler & Co., Ehrenfeld b. Cöln [O.M.]
Haussknecht, Dr. O., Lehrer a. d. Prov.-Gewerbeschule, Gleiwitz. [O.M.]
Haussmann, Wilh., München, Arcisstr. 1. [O.M.]
Haussner, Georg, Erlangen, Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Haydu, Dr. Julius, Professor, Realschule, Gross-Wardein, Ungarn. [O.M.]
Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Würzburg. [O.M.]
Hebner, Alb., Assist., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
Heiden, Prof. Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz. [O.M.]
Heidenhain, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau. [O.M.]
Heinecke, Albert, Charlottenburg, Kgl. Porzellan-Manufactur. [O.M.]
Heiner, Dr. Georg, Kaiserslautern. [O.M.]
Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock. [O.M.]
Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, Meissen. [O.M.]
Heinzelmann, Dr. G., Berlin C., Poststr. 10./11. [O.M.]
Helbing, Dr. Carl, München. [O.M.]
Held, Dr. W. K., Barcelona, pr. Adr. Mariano Regordosa. [O.M.]
Hell, Dr. C., Prof. a. Polytechnicum, Seestr. 22 II., Stuttgart. [O.M.]
Heller, Dr. Alwin, Weissenburgerstr. 6, N. Berlin. [O.M.]
Hellon, R., Paris, 2 Route du Landi, St. Denis, Paris. [L.M.]
Hellriegel, Professor, Bernburg. [O.M.]
Helms, Dr. A., per Adr. Dr. E. Sandow, Hamburg, Ennsbüttel, Fruchtallee 8. [O.M.]
Hemilian, Dr. Valerius, Docent a. chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M.]
Hemp, A. Werner, Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg. [O.M.]
Hempel, Dr. Walther, Ammonstr. 4. 1 Tr., Dresden. [O.M.]
Henius, Max, Marburg, Wettergasse, p. Adr.: Springer. [A.M.]
Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag. [O.M.]
Henking, Dr. Ernst, adr. Farbenwerke, Höchst a. M. [O.M.]
Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha. [O.M.]
Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen. [O.M.]
Henninger, Arth., Prof. à la Faculté de médecine à Paris. [O.M.]
Hennis, Wilh., Günther Wagner's Farbenf., Engelsbosnerdamm 67, Hannover. [O.M.]
Henrich, G., Hermannstadt, Burgergasse 1/2. [O.M.]
Henriques, Robert, Chem. Inst., Strassburg i. E. [A.M.]
Henry, Professor L., Löwen (Belgien). [O.M.]
Hensgen, Dr. Carl, Univ.-Laboratorium, Leiden. [O.M.]

Hensolt, Ludw., Assistent d. landw. Versuchs-Station, Rostock. [O.M.]
Henze, Ferd., Salzkotten. [O.M.]
Hepp, Dr. E., Offenbach, bei K. Oehler. [O.M.]
Herbst, E., Assistent, Chem. Univ.-Laborat., Halle a. S. [O.M.]
Hercz, Dr. Moritz, Apotheker in Miscólcz (Ungarn). [O.M.]
Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen. [O.M.]
Hermes, Ferd., Blyenbeck b. Afferden (via Venlo). (Holland.) [O.M.]
Herrmann, C., Einhorn-Apotheke, Emden. [O.M.]
Herrmann, Dr. Felix, Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium, Würzburg. [O.M.]
Herter, Dr. Erwin, Assistent a. phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E. [O.M.]
Hertlein, Ferdinand von, Besitzer der Adlerapotheke in Würzburg. [O.M.]
Herzfeld, Herm. Dr. ph., Osnabrück, Neuer Graben 2a. [O.M.]
Herzig, Dr. Joseph, I. Universitäts-Laboratorium, Wien. [O.M.]
Herzog, Dr. Ewald, p. Adr.: Geometer Hofacker in Düsseldorf, Jägerhofstr. 26. [A.M.]
Herzog, Dr. G., Director d. Oppelner Cement-Fabrik, Dr. Walmer's Haus, Wilhelmsthal bei Oppeln. [O.M.]
Hess, Dr. Ad., Oil Works, Leeds, England, Armley Road. [O.M.]
Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart. [O.M.]
Hessert, Jul., Lehrer an der Realschule in Neuburg a. D. [O.M.]
Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden. [O.M.]
Heumann, Prof. Dr. Carl, Hottingen, Freie Strasse, Zürich. [O.M.]
Heuser, Ludw., Lindwurmstr. 39 III, München. [A.M.]
Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer a. d. Realschule, Freising, Oberbayern. [O.M.]
Heyden, Dr. Friedr. v., Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden. [O.M.]
Heydenreich, Emil, Chemiker, Eitorf bei Cöln. [O.M.]
Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg bei Berlin. [O.M.]
Hidegh, Prof. Dr. K., Budapest, Fabrikgasse 36. [A.M.]
Higgin, J., Fabrikbes., Gaythorn, little Peterstreet, Manchester. [O.M.]
Hildebrand, C., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover. [O.M.]
Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen. [O.M.]
Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück. [O.M.]
Hill, Prof. Hy. B., Cambridge, Mass. U. S. A. [O.M.]
Hillebrand, Dr. W. F., Leadville, Colorado U. S. A., P. O. Box 2204. [O.M.]
Hills, Walter, 338 Oxford Str., London W. [O.M.]
Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik, Moscau. [O.M.]
Hinteregger, Fr., Assistent an der technischen Hochschule, Graz. [O.M.]

Hintz, Dr. E. J., Chem. Institut, Worms, Neumarkt 1. [O.M.]
Hintzmann, Dr. E., Oberlehrer, Malchin. [O.M.]
Hirsch, Rob., stud. ph., Schiffsleutstaden 43, Strassburg i. E. [O.M.]
Hittorf, W., Professor, Münster i. W. [O.M.]
Hobrecker, F., Hamm i. Westf. [O.M.]
Hochreutiner, G., Berlin, Ziegelstr. 3 III. [O.M.]
Hock, A., Stud. phil., Schiltigheim. [O.M.]
Hodges, J. Fred. W., Queens College, Belfast. [A.M.]
Hodgkinson, Dr. W. R., Chem. Laboratorium, South Kensington Museum, London. [O.M.]
Hoedt, Dr, Oberlehrer, Crefeld. [O.M.]
Hoermann, Dr. G., Berlin, Philippstr. 13. [O.M.]
Hoermann, Dr. J. von, Hofapotheker, Berlin C., Am Lustgarten 1a. [O.M.]
Hoermann, Dr. J. von, Chem. Lab. d. Polytechn., München. [O.M.]
Hoermann, O., Am Lustgarten 1a., Berlin C. [O.M.]
Hof, A., stud. chem., Marburg. [A.M.]
Hoff, Dr. J. H. van t', Amstel 61, Amsterdam. [O.M.]
Hoffmann, Dr. A., adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen. [O.M.]
Hoffmann, Carl, Oppenheim bei Mainz. [O.M.]
Hoffmann, Dr. Carl, (Hofmann'sche Stearinfabrik) Algersdorf b. Graz. [O.M.]
Hoffmann, Dr. M., Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg b. Bensheim. [O.M.]
Hoffmann, Dr. W., Bevern bei Barnstedt in Holstein. [O.M.]
Hoffmeister, Dr. W., Insterburg. [O.M.]
Hofmann, Albert, Chemiker, Cöln, Hochstr. 111a. [O.M.]
Hofmann, Prof. Dr. A. W., Geh. Reg.-Rath, Dorotheenstrasse 10, NW. Berlin. [L.M.]
Hofmann, K. B., Prof., Graz. [A.M.]
Hofmann, Dr. Otto, adr. Bindschädler&Busch, Basel, Schweiz. [O.M.]
Hofmann, Dr. P. W., Firma Hofmann&Schötensack, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium, Karlsgasse 48, Prag. [O.M.]
Holmann, George M., Fitchbury, Mass., U. S. A. [A.M.]
Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück. [O.M.]
Holtz, J. F., Director d. chem. Fabrik (v. E. Schering), Fennstr. 11/12, N. Berlin. [O.M.]
Hölzl, C., Chem. Laboratorium d. Polytechnicums, München. [O.M.]
Homeyer, Dr. J., pr. Adr. Farbenwerke, Höchst a. M. [O.M.]
Hönig, Max, Adjunct d. k. k. technischen Hochschule, Brünn. [O.M.]
Hoogewerff, Dr., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Rotterdam. [O.M.]

Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg, Kalbsgasse 18. [O.M.]
Horadam, Jos., Director d. Ultramarinfbr. Bilk b. Düsseldorf. [O.M.]
Horbaczewski, Joh., Lab. f. med. Chemie, Allgem. Krankenhaus, Wien. [A.M.]
Hornig, Dr., Regierungsrath, Prof., Hauptstr. 9, Wien. [O.M.]
Hornung, Dr. F., Leipzig, Carolinenstr. 23 II. [O.M.]
Horstmann, Dr. August, Professor, Heidelberg. [O.M.]
Hösch, Friedrich A., Fabrikant, Barmen. [O.M.]
Hoster, Dr. Franz, Zürich. [O.M.]
Howe, Dr. Allen B., p. Adr.: Howe & Co., Troy N.S., U. S. A. [O.M.]
Hübener, Dr. Th., Flensburg. [O.M.]
Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Leipzig. [O.M.]
Hübner, Dr. H., Prof., Göttingen. [O.M.]
Hüfner, Dr. G., Prof., Schloss-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Hufschmidt, Fritz, Sonnenborn bei Vohwinkel. [O.M.]
Huggenberg, Dr. Carl, Staats-Laborat., Strohhoff, Zürich. [O.M.]
Hülsberg, G., Apotheker, Firma Just & Hülsberg, Stralsund. [O.M.]
Hulwa, Dr. Franz, Paradiesgasse, Breslau. [O.M.]
Humbert, Aug., Chemiker bei Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach. [O.M.]
Humpidge, Prof. Dr. T. S., University College of Wales, Aberystwith. [O.M.]
Hunaeus, Dr. P., Welfengarten, Hannover. [O.M.]
Huppert, Dr. H., Prof. d. med. Chemie, Salmgasse, Prag. [O. M.]
Hurter, Dr. Ferdin., p. Adr.: Gaskell, Deakon & Co., Widnes (Engl.). [A.M.]
Hüssener, Dr. H., Oberlehrer, Frobenstr. 13 III., Berlin. [O.M.]
Icely, Alexander, Assistent am Univers.-Laborat., Basel. [O.M.]
Ihle, Dr. Rud., Polytechnicum, Darmstadt. [O.M.]
Ihlée, Dr. Ernst, Zuckerfabrik, Wasserleben, Reg.-Bez. Magdeburg. [O.M.]
Jackson, Prof. Charles L., 17 Follenstr., Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
Jackson, Oscar R., Labor. d. Acad., München. [A.M.]
Jacobs, Dr. Erich, chem. Univ.-Laborat., Greifswald. [O.M.]
Jacobsen, Dr. E., Müllerstr. 171., N. Berlin. [O.M.]
Jacobsen, Dr. G., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh, [O.M.]
Jacobsen, Dr. Oscar, Prof., Rostock. [O.M.]
Jaeger, Carl, in Firma Reinb. Flach Nachf., Chemnitz. [O.M.]
Jaeger, Dr. C., Manufactures de produits chimiques du nord à Loos près Lille. [O.M.]
Jaeger, Dr. E., pr. Adr. Carl Jäger, Barmen. [O.M.]
Jaeger, E. R., Firma: Carl Jäger, Barmen. [O.M.]

Jaeger, Dr. J. H., Leipzig, Rosenthalgasse 6 II. [O.M.]
Jaffé, Dr. B., Königgrätzerstr. 26, SW. Berlin. [O.M.]
Jaffé, Dr. Max, Prof., Königsberg i. Pr. [O.M.]
Jahn, Dr. H., Wien I., Tuchlauben 7. [O.M.]
Jahns, E., Apotheker, Göttingen. [A.M.]
Jais, Jos., Heufeld. [O.M.]
James, J. W., Aylmer House, Bristol Road, Weston-super-Ware, England. [O.M.]
Jancke, J., Königl. Charité, NW. Berlin. [O.M.]
Janeček, Prof. Dr. Gust., Agram, Novaves No. 1. [O.M.]
Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen. [O.M.]
Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen. [O.M.]
Janowsky, J. V., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]
Japp, Dr. Francis R., Royal College of Chemistry, South Kensington, London SW. [O.M.]
Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 1, Pest. [O.M.]
Jawein, Ludw., St. Petersburg, Chem. Lab. d. technol. Inst. [A.M.]
Jayne, Harry W., p. Adr.: Drexel, Haryes & Co., Paris. [O.M.]
Jeftànowitsch, Dr. W., Riga, Suwarowstr. 20. [A.M.]
Jehn, Dr. C., Geseke (Westphalen). [O.M.]
Jenny, Ad., Chemiker u. Colorist, Ennenda, Glarus, Schweiz. [A.M.]
Jenssen, Dr. Fr., Neueburg 12 I, Hamburg. [O.M.]
Jeserich, Dr. Paul, Berlin C., Klosterstr. 49. [A.M.]
Jewett, Prof. F. F., No. 7 Fukuromachi, Suruga Dai, Tokio. [O.M.]
Jezler, Ch., Fabrikbesitzer, Schaffhausen. [A.M.]
Jobelmann, E., Apotheker, Altenbruch bei Stade. [O.M.]
Jobst, J., Firma Fridr. Jobst, Stuttgart. [L.M.]
Jolin, Dr. Severin, Rörstrandgatan 32, Stockholm. [O.M.]
Jones, Henry Chapman, Assistent, Chem. Laborat., Royal College of Chemistry, London, Highbury 166, Blackstock Road. [O.M.]
Jörgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen. [O.M.]
Jourdan, Dr. Friedrich, Mainz, Speisemarkt 11. [O.M.]
Judson, W.E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U.S.A. [O.M.]
Juncker, Director, Saarau (Schlesien). [O.M.]
Junker, Paul, Lehrer in Rendsburg. [O.M.]
Jürgensen, Rolof, Assistent, Colmantsr. 2, Bonn. [A.M.]
Juvalta, N., Assist. a. Chem. Univers.-Laboratorium, Zürich. [O.M.]
Kachel, Dr. E., per Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]
Kachler, Dr. J., Chem. Univ.-Lab., Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
Kahlbaum, A. W., Commerzienrath, Berlin, Schlesischestr. 13/14. [O.M.]

Kahlbaum, Georg, stud. chem., Laborator. im Bernouillianum, Basel. [O.M.]
Kalb, Georg, Chemiker, Augustenstr. 74, II, München. [O.M.]
Kallab, F. V., per Adr. Schafwollwaarenfabrik Wiese, Station Freudenthal i. Oestr. Schl. [O.M.]
Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biberich bei Wiesbaden. [O.M.]
Kalmann, W., Präparator an der K. K. techn. Hochschule, Wien. [O.M.]
Kalvoda, L., Chem. Laborat. d. Polytechnicums, München. [O.M.]
Kamenski, Iwan, Bonn, Poppelsdorfer Allée 84. [L.M.]
Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg. [O.M.]
Kappeler, C., Tiefenhof No. 8, Zürich (Schweiz). [O.M.]
Karioff, Karl, Brünn, Techn. Hochschule, Laborat. f. angew. Chemie. [A.M.]
Karvovsky, Adam, Kiew, Univ.-Labor. [A.M.]
Kasanzeff, Gabriel von, Ekaterinenburg, Alexanderprospect, Haus Kasanzeff. [O.M.]
Käsewieter, Dr. Wilh., Bad Wildungen in Waldeck. [O.M.]
Kast, Herm., Chemiker, Wilhelmsplatz 3 II, Strassburg i. E. [O.M.]
Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit bei Berlin NW. [O.M.]
Kaysser, Dr. Adolf, Saalfeld a. S. [O.M.]
Keferstein, C., Kaufmann, Lindenstr. 3, SW. Berlin. [O.M.]
Kehlstadt, Albert, Liverpool, 11 Greet Merseystreet. [O.M.]
Keil, Dr. A., 44 Plagwitzerstr., Leipzig. [O.M.]
Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Bonn. [O.M.]
Kelbe, Dr. W., Ass. a. Polyt., Waldhornstr. 6, Carlsruhe. [O.M.]
Keller, Eduard, Zürich, Polytechnicum. [A.M.]
Kellermann, Dr. Chr., Lehrer d. Chemie a. d. Realschule zu Wunsiedel (Fichtelgeb.). [A.M.]
Kellner, Dr. W., Royal Arsenal, Woolwich (England). [O.M.]
Kemper, Dr. Rud., Bissendorf bei Osnabrück. [O.M.]
Kempf, Dr. Th., Berlin N., Müllerstr. 170. [O.M.]
Kerl, Dr. B., Prof. a. d. Bergakademie, Kurfürstenstr. 43, W. Berlin. [O.M.]
Kern, Dr. Alfred, p. Adr.: Bindschädler & Busch, Basel, Schweiz. [O.M.]
Kerstein, Dr. E., Apotheker, Hamburg, Pöseldorf, Mittelweg 166. [O.M.]
Kessel, Dr. Friedr., Graudenz, Löwen-Apotheke. [O.M.]
Kessler, Dr. F., Gewerbschuldirector, Bochum. [O.M.]
Keussler, Ed., Chemiker, Serben, über Riga u. Wenden. [O.M.]
Kienlen, Paul, Paris, No. 6 Rue St. Gilles. [A.M.]
Kiliani, H., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München. [O.M.]

Kimich, Dr. C., Gutsbesitzer, Deidesheim i. Rheinpfalz. [O.M.]
Kinch, Edw., Agricultural College, Home Departement Tokio (Japan). [L.M.]
Kind, Adolph, Fabbrica candele steariche, Mira (Venezia). [O.M.]
Kinkelin, F., Louisenstr. 29 I, München. [O.M.]
Kinnicutt, L. P., Worcester, Mass., U. S. A. [O.M.]
Kirchhoff, G., Professor u. Geh. Regierungsrath, Margarethenstr. 4, Berlin. [E.M.]
Kirchner, Henry, Dynamitfabrik, Schlebusch. [O.M.]
Kirchner, Dr. Rich., Würzburg, Semmelstr. 68. [O.M.]
Kissling, Dr. Rich., Humboldstr. 130, Bremen. [O.M.]
Kjeldahl, Vorsteher des Carlsberg-Laborat., Copenhagen. [O.M.]
Klaye, Dr. Albert, Hammerstr. 23, Basel. [O.M.]
Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Ober-Ingelheim bei Mainz. [O.M.]
Klein, Dr. Fr., Erlangen, Univ.-Labor. [O.M.]
Klein, Ludw., Weinheim in Baden. [A.M.]
Klein, Dr. Otto, Neues chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Kleinschmidt, Dr. Fritz, Berlin N., Kesselstr. 39. [O.M.]
Klein von Wisenberg, Wilh., Freiherr, Praterstr. 42, Wien. [O.M.]
Kletzinsky, Vincenz, Prof. und Landesgerichts-Chemiker, Walthergasse 7, Wieden — Wien. [O.M.]
Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa. [O.M.]
Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Institut, Bonn. [O.M.]
Klobukowsky, Dr. W. E., Director, Czarkowy in Polen, via Kielce, N. M. Korczyn. [O.M.]
Kloss, Dr. E., Auguststr. 15, Bernburg. [O.M.]
Klusemann, O., Chemiker, Gmunden, Ober-Oesterr. [O.M.]
Knapp, Fr., Professor, Braunschweig. [O.M.]
Knapp, H. von, Berlin, Georgenstr. 35. [A.M.]
Knapp, Rich., Neues chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Knecht, W., Assist. a. Univ.-Laborat., Genf. [A.M.]
Knop, Professor W., Leipzig. [O.M.]
Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover. [O.M.]
Knorre, Alfred, Wiesbaden, Weilstr. 4. [O.M.]
Knösel, Theod., Papierstoff-Fabrik, Alt-Damm. [O.M.]
Knublauch, Dr., Ehrenfeld bei Cöln, Venloerstr. 29 I. [O.M.]
Kober, Werner, Soemmerda bei Erfurt. [O.M.]
Koch, Dr. J. J., pr. Adr. K. Oehler, Offenbach. [O.M.]
Koch, Dr. Richard, Assist. am techn. Laborat. des Politechnicums, Dresden. [A.M.]
Kochendörffer, B., Leipzig, Tauchauerstr. 20. [O.M.]
Kodolányi, Victor, Giulakesgi bei Tapolcza, Ungarn. [O.M.]
Koehler, Carl, Berlin, Zehdenickerstr. 1 pt. [O.M.]
Koenig, Dr., pr. Adr.: Farbenwerke Höchst a. M. [O.M.]

Koenigs, Dr. W., Chem. Labor. d. Akad., München. [O.M.]
Koenigsberger, Alfried, Apotheker, Lützower Ufer 2., W. Berlin. [O.M.]
Koerner, Dr. Georg, Crefeld, Mariannenstr. 49. [O.M.]
Kögler, Emil, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, Prag. [A.M.]
Köhler, Heinrich, Chem. Fabrik, Oranienburg bei Berlin. [A.M.]
Köhler, Dr. Hippolyt, Delft, Holland, Polytechn. Schule. [O.M.]
Köhler, Dr. Fr., Anilinfarbenfabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
Köhler, P., Burgstr. 2 I, Königsberg i. Pr. [O.M.]
Kohlrausch, Dr. F., Professor, Würzburg. [O.M.]
Kohnstamm, Emil, Strassburg i. E., Chem. Institut. [A.M.]
Kolár, Wenzel, Assist. a. Polytechnicum, Prag. [A.M.]
König, Dr. G., Augsburg, landw. Versuchs-Station. [A.M.]
König, Hans, Chem. Laboratorium, Würzburg. [O.M.]
König, Heinr., Bahnhofstr. 8b., Leipzig. [O.M.]
König, Dr. J., Director der agricultur-chem. Versuchsstation, Münster. [O.M.]
Konigel-Weisberg, J., Techn. Chemiker, Komitelskaja, Haus d. Hrn. Stein, Odessa. [O.M.]
Königs, Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld. [O.M.]
Koninck, L. de, Professor, Universität, Lüttich. [O.M.]
Konowalow, Demetrius, Bergingenieur, Chem. Univers.-Laborator., St. Petersburg. [A.M.]
Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau). [O.M.]
Könyöki, A., Pressburg, Capitelgasse 123. [O.M.]
Kopfer, Dr. Ferd., Mannheim. [O.M.]
Kopp, Dr. Ad., Paris, Rue de Seine 63, Hôtel de Mt. Blanc. [O.M.]
Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg. [E.M.]
Kopp, Dr. Herrm., Assist. am chem. Laboratorium für angewandte Chemie, Erlangen. [O.M.]
Koppe, Paul, Berlin, Linkstr. 33/34 III. links. [O.M.]
Koppeschaar, Dr. W. J., Director der höheren Bürgerschule in Haag. [A.M.]
Körner, H., p. Adr.: C. A. Brunner, Sendling b. München. [O.M.]
Körner, Professor Dr. W., Mailand. [O.M.]
Korschelt, O., Prof. d. Chemie an d. medic. Schule, Tokio. [L.M.]
Kossel, Dr. Albrecht, Ass. a. phys.-chem. Lab., Strassburg i. E. [O.M.]
Köthe, Gust., Mühlhausen, Thüringen. [O.M.]
Krafft, Carl, cand. ph., Christiania. [O.M.]
Krafft, Dr. Friedr., Professor, Basel. [O.M.]
Krafft, Dr. O., Chemiker, Biebrich a. Rhein. [O.M.]
Kraft, O., Fabrikdirector, Wassili Ostrow, Koschewennaya-Linie No. 35, Cattunfabrik Jacob Luetschg, St. Petersburg. [A.M.]
Krämer, Dr. G., Schlesische Str. 15/16., SO. Berlin. [O.M.]

Kramers, Dr. J. G., Rotterdam, Wynstraat 17. [O.M.]
Krause, Ernst, Lehrer a. d. Kgl. Gewerbeschule, St. Johann a. d. Saar. [A.M.]
Krause, Dr. G., Cöthen. [O.M.]
Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., Jersey City, N. Jersey. [O.M.]
Krausser, G., Chemiker, Stockum bei Düsseldorf. [O.M.]
Kraut, Dr. K., Professor, Welfenschloss, Hannover. [O.M.]
Kreiss, A., Ing. chim., Schiltigheim bei Strassburg. [O.M.]
Krell, G., Bruchhausen bei Hüsten i. W. [O.M.]
Kremer, Dr. A., Nippes bei Cöln. [O.M.]
Kretschmer, H., Assistent a. chem. Univ.-Lab., Breslau. [O.M.]
Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX. [O.M.]
Kreusler, Dr. U., Poppelsdorf bei Bonn. [O.M.]
Krey, Dr. Herrm., Director der Mineralöl- u. Paraffin-Fabrik Webau bei Weissenfels. [O.M.]
Krieger, Dr. Jos., Karlsgasse 9 I, Wien IV. [O.M.]
Krinos, Dr. G., Syra (Griechenland). [O.M.]
Krocker, Professor Dr., Proskau. [O.M.]
Kromberg, Otto, Barmen, Albertstr. 19. [A.M.]
Kross, Johann, Apotheker, Husum. [O.M.]
Krukenberg, Dr. Friedrich, Königslutter, Braunschweig. [O.M.]
Krüger, Dr. Friedr., Berlin C., Rosenthalerstr. 63 III. [O.M.]
Krüger, Dr. Otto, Grossau, Canton St. Gallen. [O.M.]
Kruis, Karl, Assistent a. böhm. Polytechnic., Prag. [A.M.]
Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden. [O.M.]
Küchler, L., pr. Adr. H. Tillmanns Chem. Fabrik, Crefeld. [O.M.]
Küffner, Carl, Zuckerfabrik, Diószegh (Ungarn). [O.M.]
Kuhlberg, Dr. A., Fabrik der alten Gasgesellschaft, Obwodnij Kanal, Petersburg. [O.M.]
Kuhlmann, F., Fabrikdirector, Lille. [O.M.]
Kühn, Professor Dr. G., Dirigent d. Vers.-Station, Möckern b. Leipzig. [O.M.]
Kühne, W., Hofrath u. Professor, Univers. Heidelberg. [O.M.]
Kühnemann, Dr. G., Dresden. [O.M.]
Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien). [O.M.]
Kümmell, F., Apotheker, Heddernheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26., SW. Berlin. [O.M.]
Kunkel, Dr. Jos. Adam, Priv.-Docent, Univ.-Lab., Würzburg. [O.M.]
Kupferberg, Dr. Hugo, Biebrich a. Rh. [O.M.]
Kurbatow, Apollo, Assist. a. technol. Inst. in St. Petersburg. [L.M.]
Kurtz, Dr. K. M., Professor am Gymnasium, Ellwangen. [O.M.]
Küsel, Wilhelm, Chemiker d. Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt. [O.M.]
Kussmaul, Karl, bei Bindschädler & Busch, Basel. [O.M.]

Kuthe, Dr. E., Elenigk in Anhalt. [O.M.]
Kyll, Th., Chem. u. Stadtverordneter, Paulstr. 21, Köln a. R. [O.M.]
Laar, Dr. Conrad, Univ.-Laboratorium, Bonn. [O.M.]
Lacoste, Dr. W., Assistent, Karlsruhe, Polytechnicum. [A.M.]
Lade, A., Gröningen, Reg.-Bez. Magdeburg. [A.M.]
Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel. [O.M.]
Lafleur, Ludwig, Apotheker, Gross-Rikinda. [A.M.]
Lagermark, Prof. Dr., Universität, Charkow. [O.M.]
Lahrmann, Dr. Otto, Gerberstr. 11, Altona. [O.M.]
Laiblin, Dr. Richard, Paris, Ecole de Médecine. [O.M.]
Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris. [O.M.]
Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig. [O.M.]
Landgrebe, Dr. Oscar, Düsseldorf, Lorettostr. 18. [O.M.]
Landmann, B., Karlsruhe, Schützenstr. 60. [A.M.]
Landolt, Dr. A., Zofingen, Schweiz. [O.M.]
Landolt, Professor H., Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
Landsberg, Dr. Ludwig, Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E. [O.M.]
Landsberg, Max, Königsberg i. Pr., Univ.-Labor. [A.M.]
Landshoff, Ludwig, Dr. phil., Bellevuestr. 12, W. Berlin. [O.M.]
Lange, Dr. Heinrich, Görlitz, Consulstr. 14a I. [O.M.]
Lange, Dr. W., Hamburg, Hohe Bleichen 38. [O.M.]
Langer, Professor Theod., Mödling bei Wien. [O.M.]
Laquai, Georg, Chemiker, St. Gallen. [O.M.]
Lassberg, Max, Freiburg i. Br., Univ.-Laborat. [A.M.]
Laubenheimer, Professor Dr. A., Giessen. [O.M.]
Laubheimer, Jul., Chem. Fabr. v. M. Salomonson, Capelle a. d. Yssel bei Rotterdam. [O.M.]
Lauterbach, Paul, Christianstadt a. Bober, Prov. Brdbg. [A.M.]
Lautsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg. [O.M.]
Lawrie, Dr. A. D., 480 Shamut Ave, Boston U. S. A. [O.M.]
Lebkowski, Max, München, Adalbertstr. 17 II. [O.M.]
Lecco, Dr. Marco T., Belgrad (Serbien) z. goldnen Engel. [O.M.]
Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A. [O.M.]
Lehmann, Arthur, Berlin SW., Schützenstr. 56. [O.M.]
Lehmann, Joh., Apotheker, Medicinal-Assessor, Rendsburg. [O.M.]
Lehmann, Ludw., Chem. Laboratorium d. techn. Hochschule, München. [A.M.]
Lehne, Adolf, Assistent, München, Arcisstr. 9. [O.M.]
Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland). [O.M.]
Lenssen, E., Rheydt. [O.M.]
Lenz, Prof. Leopold, Iglau. [O.M.]

Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Neuestr. 23, Münster i. W. [O.M.]
Leo, Dr. Hans, Bonn, Fährgasse 1. [O.M.]
Leonhard, L., Chemiker, Krümmel b. Lauenburg a. E. [O.M.]
Leonhardt, A., Hanau, Philipsenther-Allée 8. [O.M.]
Leonhardt, E., Realschullehrer, Wittenberg, Prov. Sachsen. [O.M.]
Leonhardt, G., Präparator, München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Lepel, Dr. Franz von, Rittergutsbesitzer auf Wieck bei Gützkow (Neuvorpommern). [O.M.]
Leppert, W., Assistent a. Chem. Univ.-Laborat., Univers.-Gebäude, Warschau. [O.M.]
Lepsius, Bernh., Berlin W., Bendlerstr. 18. [O.M.]
Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov. [O.M.]
Lermontoff, Frl. Julia, Dr. phil., Chem. Univ.-Laborat., St. Petersburg. [A.M.]
Letny, Alex., Assistent am technologischen Institut, St. Petersburg. [O.M.]
Letts, Prof. E. A., University College, Bristol, England. [L.M.]
Leube, Dr. G., Apotheker, Ulm. [O.M.]
Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln. [O.M.]
Leukhart, Dr. Rudolf, Waisenhausstr. 29, Leipzig. [A.M.]
Leupold, Ad., Arnstadt in Thüringen. [O.M.]
Leverkus jr., C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln. [O.M.]
Leverkus, O., Manchester, Faulknerstr. 61. [O.M.]
Levy, Moritz, Berlin C., Behrenstr. 33. [A.M.]
Levy, Siegmund, Berlin C., Breitestr. 1. [O.M.]
Lewy, Dr. Leo, Breslau, Heinrichstr. 2 I. [O.M.]
Leymann, Herm., Berlin N., Auguststr. 70. [A.M.]
Lieben, Dr. A., Professor a. d. Universität, Wien, IX. Wasagasse 9. [L.M.]
Liebermann, Dr. C., Prof. a. d. Gew.-Akad. u. a. d. Universität, Berlin W., Matthäikirchstr. 29. [O.M.]
Liebermeister, Dr., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen). [O.M.]
Liebig, M., Letmathe bei Iserlohn. [O.M.]
Liebmann, Dr. Adolf, Bonn, Meckenheimerstr. 62. [O.M.]
Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Berlin NW., Louisenstrasse 25. [O.M.]
Liechti, Louis, Director d. Baumwollfärberei u. Druckerei von Egg, Ziegler, Greuter & Co., Frauenfeld, Cant. Thurgau. [O.M.]
Liechti, Dr. Paul, Prof., Cantonschule, Aarau. [O.M.]
Liepmann, Henry, Glasgow, 5. Grosvenor Terrace. [A.M.]
Lietzenmayer, Otto, Esslingen, Salzmann'sche Apotheke. [O.M.]
Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Kunda bei Wesenberg, Esthland. [O.M.]

Limpach, Dr. Leonhard, pr. Adr.: Farbenwerke, Höchst a. M. [O.M.]
Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald. [O.M.]
Lindbom, Dr. Carl, Lector, Malmö. [A.M.]
Lindemann, Ludw., Berlin, Klosterstr. 36. [A.M.]
Lindemann, Dr. Otto, Okerhüttenwerke zu Oker. [O.M.]
Lindenborn, Dr. Ad., Specialdirector im Verein ehem. Fabriken zu Mannheim. [A.M.]
Lindhorst, Dr. Rich., Charlottenburg bei Berlin, Berlinerstr. 54. [O.M.]
Lindt, Dr. Otto, Aarau. [O.M.]
Link, Dr. G., Gabelsbergerstr. 54 II, München. [O.M.]
Linke, Paul, Berlin C., Stralauerstr. 54. [O.M.]
Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., Prag, Salmgasse 4. [O.M.]
Lipp, And., Assistent, Chem. Labor. d. Polytechn., München. [O.M.]
Lippert, Dr. Georg, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf. [O.M.]
Lippmann, Dr. Ed., Prof., Wien, Wieden, Carlsgasse 9. [O.M.]
Lippmann, Dr. Edmund O. v., Zuckerfabr., Nagy Surany, Ungarn. [O.M.]
Lischne, C., Chem. Univ.-Laborat., Freiburg i. Br. [A.M.]
Lissenko, Konon, Prof. a. Berginstitut, St. Petersburg. [A.M.]
List, Dr. E., Königl. Kreis-Gewerbschule, Würzburg. [O.M.]
List, Dr. K., Lehrer a. d. Provinzial-Gewerbe-Schule, Hagen. [O.M.]
Lobry de Bruyn, C. A., Leiden, Houtstraat 5. [O.M.]
Locher, Dr. Johann, Zürich, Polytechnicum. [O.M.]
Lohmann, Paul, Apotheker, Berlin W., Steglitzerstr. 51. [O.M.]
Lohse, Dr. E., Berlin W., Jägerstr. 46. [O.M.]
Loisinger, J., Pressburg, Promenade No. 8 II. [O.M.]
Long, Edouard, p. Adr.: Guirodon & Co., San Vittorio Olona, presso Legnano, Lombardia. [A.M.]
Longo-Liebenstein, Frhr. Dr. med. A. von, Wien IX, Schwarzpaniergasse 3, 19. Stiege; Th. 132. [O.M.]
Loos, Dr. D. de, Direct. d. höh. Bürgerschule, Leiden. [O.M.]
Lorenz, Carl, Berlin, Georgenstr. 35. [A.M.]
Lorenz-Liburnau, Norbert von, Wien, allg. Krankenhaus, Lab. für medic. Chemie. [A.M.]
Losanitch, Sima M., Professor a. d. fürstlichen Hochschule, Belgrad. [O.M.]
Lossen, Dr. W., Professor, Königsberg i. Pr. [O.M.]
Lösskann, Gerhard, Chem. Laboratorium des Polytechn., Hannover. [A.M.]
Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig. [O.M.]
Louis, D. A., Research Laboratory, Royal College of Chemistry, South Kensington, SW. London. [O.M.]

Louis, Ernst, Ludwigshafen a. Rh., Cassenstr. 5. [O.M.]
Love, Ed. G., Assistent, School of Mines, New-York. [O.M.]
Löw, Dr. Oscar, Assistent a. phytolog. Institut, München. [A.M.]
Löwenhardt, Emil, Halle a. S., Mühlpforte 2. [A.M.]
Luboldt, Dr. R., per Adr. Gehe & Co., Dresden. [O.M.]
Lucich, Géza, Prof. a. d. Kgl. Oberrealschule zu Pressburg (Ungarn). [A.M.]
Lucius, Dr. E., Höchst a. M. [L.M.]
Luck, Dr. E., Höchst a. M. [O.M.]
Lucke, W., Chemiker, Mühlheim a. Rh. [O.M.]
Lüdeking, Charles, Heidelberg, Neuenheimer Str. 57. [O.M.]
Ludwig, Dr. E., Professor, Vorstand d. Laborat. f. angewandte med. Chemie, K. K. allgem. Krankenhaus, Wien. [O.M.]
Luff, Arthur Pearsou, Demonstrator of Chemistry 13 Lisson Street Marylebone Road NW. London. [O.M.]
Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
Lussy, Dr. Robert, pr. Adr. Koechlin, Baumgarten & Co., Lörrach in Baden. [O.M.]
Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen. [O.M.]
Luthy, Otto, Philadelphia, 334 North 3d Str. [O.M.]
Lütkemeyer, Otto, Langensalza. [A.M.]
Maag, R., Chemiker, Dielsdorf, Schweiz. [O.M.]
Mabery, C. J., Assistent, Chem. Lab. Harvard Univers. Cambridge Mass., U. S. A. [A.M.]
Macalpine, Dr. Th., Castlehead, Paisley (Schottland). [O.M.]
Mac Farlane, James, Minas de Riotinto, Prov. de Huelva, Spanien. [A.M.]
Mac Gowan, Geo., 22 East Claremont Str., Edinburgh, Scotland. [O.M.]
Mac Houl, David A., p. Adr.: Lange, Berlin, Lottumstr. 7 I. [O.M.]
Mackenzie, George S., Craig Lee, Dundee. [O.M.]
Mac Leod, Professor Herbert, Coopers Hill near Staines (England). [O.M.]
Magatti, Giuseppe, Berlin, Friedrichstr. 106 II. [O.M.]
Mager, Ernst, Winnenden bei Stuttgart. [O.M.]
Magnaghi, Pietro, München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Mählmann, Dr., Emden. [O.M.]
Mahn, Manuel, Karlsruhe, Bismarckstr. 67. [A.M.]
Mahn, Edm., Chem. Fabrik Pommerensdorf bei Stettin. [O.M.]
Mainzer, Carl, Waisenstr. 4, Zürich, Fluntern. [O.M.]
Maisch, M., Professor, Philad. College of Pharm., Philadelphia, 145 North 10th Str. [A.M.]
Mallebrein, Dr. Friedr., Mannheim C. 8, 12. [A.M.]

Mallmann, F., Chem. Universitäts-Laborat., Freiburg i. Br. [O.M.]
Maly, Dr. Rich., Professor, Vorstand d. Labor. f. allg. Chemie a. d. Hochschule, Graz. [O.M.]
Mandt, Max, Dr. phil., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Mann, Carl, Arnoldshöhe bei Cöln a. Rh. [O.M.]
Mann, Dr. Friedr., Offenbach bei K. Oehler [A.M.]
Marasse, Dr. S., Schönebergerstr. 16., W. Berlin. [O.M.]
Marck, Dr. W. von der, Hamm. [O.M.]
Marcus, Siegfried, Fabrikant, Wien, Mariahilfstr. 107. [A.M.]
Marignac, Professor C. von, Genf. [E.M.]
Markendorf, M., Ass., Altmorschen b. Cassel, Versuchs-Station. [O.M.]
Märker, Prof. Dr., Halle a. S. [O.M.]
Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]
Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Hohe Bleichen 10, Hamburg. [O.M.]
Marquardt, Dr. Paul, Bettenhausen bei Cassel. [O.M]
Marsdon, R. Sydney, Tapton Grove, Sheffield, England. [O.M.]
Marshall, John K., Dr. med., Assistent, Chem. Labor. d. University of Pensylvania, Philadelphia. [A.M.]
Martin, Dr. Ernst, Lössnitz in Sachsen. [A.M.]
Martin, Dr. Paul, Zuckerfabrik Wulferstedt b. Neuwegersleben. [O.M.]
Martius, Dr. C. A., Director, Vossstr. 28, W. Berlin. [O.M.]
Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart. [O.M.]
Marx, Julius, Ebrenstein b. Ulm a. d. Donau. [A.M.]
Marzell, J., 41 Woburn Place, Russell Square, London WC. [O.M.]
Mauthner, Dr. Julius, Hegelgasse 8, Wien I. [O.M.]
Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris. [O.M.]
Maxwell, Thom., 1 Glasgow Street, Maxwelltown, Dumfries, Scotland. [L.M.; A.M.]
May, Dr. Franz, Eschenheimer Landstr. 34, Frankfurt a. M. [O.M.]
May, Dr. Oscar, Assistent am technol. Institut der Universität, Freiburg i. Br., Gartenstr. 3. [O.M.]
Mayer, Benj. F., pr. Adr. Carlebach & Cahn, Mainz. [O.M.]
Mayer, Herm., adr. Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]
Mayrhofer, Jos., Assistent, K. K. techn. Hochschule, Graz, Steiermark, [O.M.]
Medicus, Dr. Ludwig, Chemisches Laborat., Würzburg. [O.M.]
Meer, Dr. Edm. ter, Uerdingen a. R. [O.M.]
Meilly, Dr. Fr., Kunheim's Fabrik, S.W. Berlin. [A.M.]
Meissner, Anton, Olmütz (Mähren). [O.M.]
Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich. [O.M.]
Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London. [O.M.]
Melikoff, P., Ass. a. chem. Lab. d. neurussisch. Univ., Odessa. [O.M.[

Melms, Dr. F., Chem. Fabrik, v. d. Stralauer Thor, O. Berlin. [O.M.]
Mendelejeff, Prof. D., Universität, St. Petersburg. [L.M.]
Mendelsohn, Dr. Benno, pr. Adr. W. Mendelsohn, Georgstr. 11, Hannover. [O.M.]
Mendelssohn-Bartholdy, Dr. P., Fabrikbes., Wilhelmstr. 90, W. Berlin. [O.M.]
Mendius, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg. [O.M.]
Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg. [O.M.]
Meraboff, Ruben, Sololaki Nagornaja Ulitza, Tiflis. [O.M.]
Merck, Wilh., per Adr. E. Merck, Darmstadt. [O.M.]
Merril, Dr. N., Frederic, Care of Messrs. Preston & Merrill, 95 Slate Str. Boston, U. S. A. [O.M.]
Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen. [O.M.]
Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus Platz 17, Zürich. [O.M.]
Messel, Dr. Rud., in Firma Chapman, Messel & Co., Silvertown, Victoria Docks, London E. [O.M.]
Messerschmidt, A., Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]
Metzger, Georg, Würzburg, Markt 18 II. [O.M.]
Meulen, Dr. B. van der, Sappemeer, Prov. Groningen. [O.M.]
Meusel, Dr. E., Liegnitz, Piastenstr. 3. [L.M.]
Meyer, Carl, Dr., B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a.Rh. [A.M.]
Meyer, Dr. Carl, Assist., Kiel, Kronshagener Weg 3. [A.M.]
Meyer, E., Director, Dr., Köpenick bei Berlin. [O.M.]
Meyer, Dr. E. von, Professor, Leipzig, Turnerstr. 9c. [O.M.]
Meyer, G. Friedr., Braunschweig, Bertramstr. 53. [O.M.]
Meyer, Dr. Gust., Reisstärke-Fabrik, Salzufien. [O.M.]
Meyer, H. A. J., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Tiel (Holland). [O.M.]
Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken. [O.M.]
Meyer, Dr. Lothar, Prof., Chem. Lab. d. Univ., Tübingen. [O.M.]
Meyer, Dr. P., Bellevuestr. 12, W. Berlin. [O.M.]
Meyer, Dr. Richard, Professor, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz. [O.M.]
Meyer, Dr. V., Prof. a. Polyt., Sonnenbühl, Fluntern, Zürich. [O.M.]
Meyeringh, Dr. W., Arnheim, Holland. [O.M.]
Michael, Arthur, 653 Main Str. Buffalo N. Y. [O.M.]
Michaelis, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Carlsruhe. [O.M.]
Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a, W. Berlin. [O.M.]
Michler, Dr. W., Professor, Polytechn., Zürich. [O.M.]
Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, bei der Kuhmühle 2, Hamburg. [O.M.]
Miescher, Dr. F., Professor, Basel. [O.M.]
Miller, Dr. Heinr. von, Wien III, Heumarkt 11. [O.M.]
Miller, John, London Street 19, Glasgow. [O.M.]

Miller, Dr. Wilh. v., Berlin, Markgrafenst. 35. [O.M.]
Mitscherlich, Dr. A., Prof. a. d. Forstakademie, Münden. [O.M.]
Mixter, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A. [O.M.]
Moe, Fr., Copenhagen, Store Kongensgade 92 III. [O.M.]
Moeller, Herm., Chemiker, Physiol. Institut, Leipzig. [O.M.]
Möhlau, Dr. Rich., Assistent am kgl. sächs. Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
Moldenhauer, Dr. A., Louisenstr. 10, Darmstadt. [O.M.]
Moldenhauer, C., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
Mollins, Dr. J. de, Maison Holden à Croix près Roubaix. [O.M.]
Mond, Ludw., Winington Hall, Northwich, Chester, England. [O.M.]
Moore, Dr. Gideon E., New York, 69 Liberty-Street. [O.M.]
Moritz, Dr. J., Geisenheim a. Rh. [O.M.]
Morgan, Thomas M., 12 St. Marks Road, St. Helier, Jersey (England). [L.M.]
Morley, H. Forster, Berlin NW., Georgenstr. 34/36. [L.M.]
Morris, George, H., 64 Ashley Road, Bristol, England. [O.M.]
Morris, Dr. James, Uddingston near Glasgow, Scotland. [O.M.]
Morrison, Rob. M., University, Edinburgh. [O.M.]
Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md. [O.M.]
Morton, Prof. Henry, President of the Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Yersey. [A.M.]
Moser, Dr. James, Unter den Linden 8a. III., NW. Berlin. [O.M.]
Möslinger, Carl, Mülhausen (Elsass). [O.M.]
Möslinger, Dr. W., Alexanderstr. 16 II, Breslau. [O.M.]
Moss, John, London SW., 3 the Villas Louborough Park. [O.M.]
Mott, Dr. phil. H. A., New-York, Wallstr. 98. [O.M.]
Mrozowski, J., Warschau, Franziskanskastr. 14. [O.M.]
Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum. [O.M.]
Mühlhäuser, O., p. Adr.: K. Gerhardt; Hottingen, Zürich. [O.M.]
Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 part., W. Berlin. [O.M.]
Müller, Albert, Mannheim B. 7, 10. [A.M.]
Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27, SO. Berlin. [O.M.]
Müller, Albrecht, Heidelberg, Univ.-Laborat. [O.M.]
Müller, Arthur, Burgstr. 1 III, Leipzig. [O.M.]
Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8, W. Berlin. [O.M.]
Müller, Dr. Friedr., B. Anilin u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [A.M.]
Müller, Dr. Friedr. C. G., Lehrer a. d. Realschule, Osnabrück. [O.M.]
Müller, G., Wiennenden bei Stuttgart. [O.M.]
Müller, H., Freiburg i. B., Univ.-Labor. [O.M.]
Müller, H., St. Louis, Elsass. [A.M.]
Müller, Dr. H., Apotheker, Hersfeld. [O.M.]

Müller, Dr. H., F. R. S., 110 Bunhill Row, London EC. [L.M.]
Müller, K., Chem. Laborat. d. Polytechnicums, München. [O.M.]
Müller, Dr. Max, Braunschweig, Petrithor [O.M.]
Müller, Dr. med. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden. [O.M.]
Müncke, Dr. R., Louisenstr. 58, Berlin. [O.M.]
Münder, Dr. G., Chem. Fabrik Bieber; Uhlenhorst Hamburg. [O.M.]
Munk, Dr. H., Professor, Kronprinzenufer 2, NW. Berlin. [O.M.]
Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn. [O.M.]
Murdoch, John, 28 Jermyn Street, London. [O.M.]
Mutschler, Dr. L., Darmstadt, Schulstr. 3. [O.M.]
Myers, John A., Göttingen, Rohnsweg 3ª. [O.M.]
Mylius, A., adr. J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen. [O.M.]
Mylius, Franz, Apotheker, Berlin, Georgenstr. 36. [A.M.]
Nagai, Nagajosi, Georgenstr. 34/36, NW. Berlin. [O.M.]
Nagel, Arno, Albrechtstr. 12a, Berlin. [O.M.]
Nägeli, Dr. Walter, Augustenstr. 8, München. [O.M.]
Napier, A. S., Alderley Edge near Manchester. [L.M.]
Nasse, Dr. med., Prof. a. d. Universität Halle a. S. [O.M.]
Natanson, Stanislaw, Berlin, Thiergartenstr. 17ª. [O.M.]
Nauen, Otto, Universitäts-Laboratorium, Würzburg. [O.M.]
Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen. [O.M.]
Naville, Jules, Usine du Plan d'Areu, Fos par Istres, Bouches du Rhône. [A.M.]
Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern. [O.M.]
Nendtwich, Dr. C. M., Professor, 3 Baadgasse, Pest. [M.O.]
Nettl, Dr. Anton S., techn. Institut, Frankenberg (Sachsen). [O.M.]
Neubauer, Dr. C., Professor, Wiesbaden. [O.M.]
Neubert, Oscar, Leipzig, Chem. Univers.-Labor. [A.M.]
Neufville, Baron Malapert de, Wiesbaden, Emserstr. 7. [A.M.]
Neugebauer, Dr. Alfons, Chemiker, Zuckerfabrik Concordia, Brieg. [O.M.]
Neuhöffer, Dr. Georg, Poppelsdorfer Allee 94, Bonn. [O.M.]
Nevile, R. H. C., Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England, [L.M.]
Nevole, Dr. Milan, Wladislawgasse 26, Prag. [O.M.]
Niederist, Gust., Assistent, Chem. Univers.-Laborat., Wien. [O.M.]
Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Alter Wandrahm 44, Hamburg. [O.M.]
Nienhaus, Casimir, Löwen-Apotheke, Greifengasse 18, Basel. [O.M.]
Niese, E. H., p. Adr.: Matthiessen & Wiechers, Jersey City. [O.M.]
Nietzki, Dr. R., bei Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]
Nietzsche, Dr. Albr., p. Adr. L. Böhler & Sohn, Plauen i. V. [O.M.]

Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala. [O.M.]
Nitzsch, Hans, Mühlberg a. E., Zuckerfabrik. [O.M.]
Noellner, Alex., Ritterstr. 44, Hof I, Leipzig. [O.M.]
Nölting, Dr. Emil, pr. Adr. Monnet & Co., La Plaine près Genève. [O.M.]
Norblad, Dr. J. A., Chemiker der Porzellan-Fabrik Rörstrand, Stockholm. [O.M.]
Norton, Lewis M., Amosk. Mills. Manchester, New Hampshire U.S.A. [O.M.]
Norton, Dr. Sidney A., Prof., Agric. and Mechan. College, Columbus, Ohio. [O.M.]
Norton, Dr. T. H., 2 Route Landai, St. Denis. [L.M.]
Nuys, Dr. Thom. C. van, Professor, State University, Bloomington, Monroe Co., Indiana. [O.M.]
Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich. [O.M.]
Oberconz, H., Fabrik Döllnitz, bei Ammendorf, Halle a. S. [A.M.]
Odling, Walter, care of Bass's Brewery, Burton on Trent. [O.M.]
Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
Oeser, Dr. Adolph, Offenbach a. M. bei K. Oehler. [O.M.]
Oglialora, Agostino, Prof. d. Chemie, Univ. Messina. [A.M.]
Oblgart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh. [O.M.]
Olshausen, Dr. O., Bayersche Farbenfabrik, Barmen. [O.M.]
Oppenheim, Dr. Franz, Berlin, Alsenstr. 12. NW. [O.M.]
Oppler, Dr. Th., Nürnberg. [O.M.]
Opwyrda, R. J., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Nymwegen. [O.M.]
Orlowsky, Anton, Assistent a. landw. Institut, Nowa Alexandria, Gouvern. Lublin. [O.M.]
Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmsstr. 43, S. Berlin. [O.M.]
Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien. [O.M.]
Ossikovszky, Dr. Josef, Prof., Univ., Klausenburg (Ungarn). [O.M.]
Ost, Dr. Herm., Universitäts-Laboratorium, Leipzig. [O.M.]
Osten, Dr. Alfred, chem. Fabrik, Buckau, Magdeburg. [O.M.]
Osterland, Dr. C., Salzbergen i. Hannover. [O.M.]
Ostermaier, Herrm., München, Promenadeplatz 12 II. [O.M.]
Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag. [O.M.]
Ostermayer, Dr. E., Lörrach i. Baden. [O.M.]
O'Sullivan, Cornelius Patrik, Burton on Trent, 140. Highstreet, [O.M.]
Ott, Ad., Assistent, Weihenstephan bei Freising. [O.M.]
Ottmann, J., Reallehrer, Rothenburg a. T. [O.M.]
Otto, Dr. R., Professor, Braunschweig. [O.M.]
Otto, Rob., Gunzenbach 11, Baden-Baden. [O.M.]
Otto, Dr. W., Lindenau bei Leipzig. [O.M.]
Oudemans, Dr. A. C., Prof. a. Polytechn., Delft, Holland. [O.M.]

Overbeck, Dr. O., Dortmund. [O.M.]
Pabst, A., Colmar, 13 Boulevard St. Germain. [L.M.]
Page, F.J.M., B.Sc., Physiolog. Lab., University College, London. [A.M.]
Pagenstecher, Dr. Alexander, Wiesbaden, Capellenstr. [O.M.]
Palm, Dr. Fr., p. Adr.: Kleinschmidt, Sebastianstr. 23, Berlin. [O.M.]
Paneck, A., Karlsruhe, Polytechnicum. [A.M.]
Paneth, Jos., Wien, Allgem. Krankenhaus, Chem. Lab. [A.M.]
Pannes, Michael, Cöln, Weyerstr. 44a. [O.M.]
Panum, Dr., Professor an der Universität, Kopenhagen. [O.M.]
Papilsky, S., Marburg, Chem. Institut. [A.M.]
Parrisius, Alfred, Berlin, Zimmerstr. 92. [O.M.]
Passavant, Dr. S. C., Frankfurt a. M., Weserstr. 4. [O.M.]
Pastrovich, Peter, Graz. [A.M.]
Paterson, W. G. Spence, Edinburgh, Pittstr. 24. [O.M.]
Pattison Muir, M. M., Caius College, Cambridge, England. [O.M.]
Paul, Dr. L., Assistent, Blumenstr. 9, Elberfeld. [O.M.]
Paul, Dr. Richard, Bethovenstr. 2 II., Berlin. [O.M.]
Pauli, Dr. W., Leopoldshall, Stassfurt, Chem. Fabrik Friedrichshütte. [O.M.]
Pauly, Dr. C., Apotheker, Harzburg. [O.M.]
Pauly, Dr. Max, Zuckerfabrik, Mühlberg a. Elbe. [O.M.]
Pavloff, Demetrius, Chem. Lab. d. Univers., St. Petersburg. [O.M.]
Pawlewski, Bronistaw, Assistent, Univers., Warschau. [A.M.]
Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer d. höh. Realschule, Bjalostok, Gouv. Grodno. [O.M.]
Paykull, Dr. S. W., Jordborningsbolaget, Stockholm. [O.M.]
Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig. [O.M.]
Pebal, Dr. Leop., Prof. d. Chemie a. d. Universität, Graz. [O.M.]
Pechmann, Dr. H. Freiherr von, München, Arcisstr. 1. [O.M.]
Pedler, A. L., Prof., Presidency College, Calcutta E. I. [L.M.]
Peïtzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Griesheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
Perger, H., Ritter von, Professor und Fachvorstand, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]
Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow, (England). [L.M.]
Perrenoud, Dr. Paul, Staats-Apotheke, Bern. [O.M.]
Pestalozzi, Max, Zürich, Seefeldstr. 166. [O.M.]
Peters, Adolf, p. Adr.: Hrn. Theodor Peters, Chemnitz. [O.M.]
Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz. [O.M.]
Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M. [O.M.]
Petri, Dr. Camille, Buchsweiler i. E. [O.M.]
Petri, Dr. F., Berlin, Dresdenerstr. 16. [O.M.]
Petrieff, Prof. M. Basile, Paris, 47 Rue Monge. [O.M.]
Pettersson, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala. [O.M.]
Pfaff, Dr. Siegfried, Berlin, Tempelhofer Ufer 14. [O.M.]

Pfaundler, L., Professor der Physik, Innsbruck. [O.M.]
Pfeiffer, R., Stuttgart, Asphalt- u. Theerfabrik. [O.M.]
Pfuhl, Dr. Fritz, Gymnasiallehrer, Posen, Mühlenstr. 6. [O.M.]
Philipp, Dr. Jul., Berlin NO., Landsbergerstr. 18a. [O.M.]
Piccard, Professor J., Basel. [O.M.]
Pichler, Dr. Adolph, Hannover, Escherstr. 4, Hof II. [O.M.]
Pieschel, Dr. F., Zuckerfabrik, Roitzsch bei Halle a. S. [O.M.]
Pike, Dr. W. H., 4 The Grove, Highgate, London N. [O.M.]
Pini, Dr. phil. J., Braunschweig, Kohlweg 42. [O.M.]
Pinner, Dr. A., Prof. an der Universität und an der Thierarzneischule, Berlin NW., Philippstr. 13. [O.M.]
Pitman, S. Minot, College Hill near Boston, *Mass.*, U. S. A. [O.M.]
Planta-Reichenau, Dr. A. von, Gabelsbergerstr. 17 III, München. [O.M.]
Plate, Dr. D., p. Adr.: G. J. Calve, Hofbuchhdlg., Prag. [O.M.]
Plawski, Antoine de, École de Médecine, Laborat. chimique, Paris. [A.M.]
Plimpton, R. T., Barfüsser Thor, Marburg. [O.M.]
Plöchl, Josef, München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Plugge, Dr. P. C., Prof. d. Chemie u. Toxicologie a. d. Universität Gröningen. [A.M.]
Poleck, Professor, Breslau. [O.M.]
Polenske, Dr. Ed., care of Mc. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]
Polis, Dr. Alfred, Aachen, Adalbertsteinweg. [O.M.]
Pomey, Etienne, Paris, Boulevard St. Marcel 58. [A.M.]
Ponomareff, Iwan, Assistent am chem. Laborat., Odessa. [O.M.]
Ponndorf, Dr. L., Goldschmieden bei Breslau. [O.M.]
Popoff, Prof., Chem. Laborat. der Universität, Warschau. [O.M.]
Poppe, Dr. Fritz, Genf, 9 Rue de Montblanc. [O.M.]
Portheim, Emil, Ritter von, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule. Prag. [A.M.]
Portius, Dr. Karl, Zuckerfabrik in Züttlingen, Württemberg. [O.M.]
Posen, Eduard, Berlin N., Artilleriestr. 7. [O.M.]
Post, Dr. Jul., Universitäts-Laboratorium, Göttingen. [O.M.]
Praetorius, Dr. Heinrich, Breslau, Gartenstr. 4. [O.M.]
Praetorius-Seidler, Dr. Gustav, Univers.-Laborat., Leipzig. [O.M.]
Precht, Dr. Heinr., Chemiker beim Kali- und Steinsalz-Bergwerk, Neu-Stassfurt bei Stassfurt. [O.M.]
Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau. [O.M.]
Prelle, Dr. Albert, Mücheln bei Merseburg. [O.M.]
Preusse, Dr. C., Stabsarzt, Berlin N., Liesenstr. 1. [O.M.]
Prevost, Dr. E. W., Cirencester (Gloucester), Agricultural College. [O.M.]

Preyer, Dr. W., Prof., Univ. Jena. [L.M.]
Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität, Czernowitz a. P. [O.M.]
Pringsheim, Professor N., Berlin W., Bendlerstr. 13. [O.M.]
Prinzhorn, A., Chemiker, Continental Caoutchouk- u. Guttapercha-Co., Hannover. [O.M.]
Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien. [O.M.]
Prochazka, Dr. Georg A., 162 Second avenue, New York. [O.M.]
Proskauer, Dr. Bernh., Berlin, Ackerstr. 171. [O.M.]
Przibylla, Carl, Cementfabr. „Mercur", Jatznieck in Vorp. [O.M.]
Purdie, Thomas, Universitäts-Laboratorium, Würzburg. [O.M.]
Pusch, Theodor, Apotheker und Medicinalassessor, Dessau. [O.M.]
Putz, Dr. H., Rector d. Kreisgewerbeschule, Passau. [O.M.]
Raab, Dr. Alfred, Frankfurt a. M., Markt 36. [O.M.]
Rabe, Dr. H., Hamburg, Eilbeckerweg 205. [O.M.]
Rack, G., Chem. Univers.-Laborat., Göttingen. [O.M.]
Rad, Dr. von, Maximilianstr. 36 B., Augsburg. [O.M.]
Radenhausen, Dr. Paul, Assistent, Bern. Univ.-Labor. [A.M.]
Radziszewsky, Dr. Br., Prof., Universität, Lemberg. [O.M.]
Reimann, E., Professor an der Landes-Ober-Realschule, Kremsier, Mähren. [O.M.]
Ramann, E., Eberswalde, Forstakademie. [A.M.]
Rammelsberg, Dr. C., Prof., Berlin, Schönebergerstr. 10. [O.M.]
Ramsay, Dr. Will., 11 Ashton Terrace, Dowanhill, Glasgow. [L.M.]
Rasenack, Dr. P., Apotheker in Finsterwalde. [O.M.]
Rath, Dr. G. vom, Lauersfort bei Crefeld. [O.M.]
Rathke, Dr. B., Professor, Davos-Platz, Graubündten. [O.M.]
Rathke, Carl, Apotheker, Berlin S., Alexandrinenstr. 41. [O.M.]
Rauch, Dr. Otto, bei E. Zündel in Moskau. [O.M.]
Raumer, Dr. Ernst v., Poppelsdorf b. Bonn, Landw. Vers.-Stat. [O.M.]
Rautenberg, Paul, Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Raýmann, Bohuslav, k. k. böhm. Polytechnicum, Prag. [O.M.]
Rechenberg, C. v., Assistent, Landw. physiol. Institut, Leipzig. [O.M.]
Rees, Professor Dr. N., Erlangen. [O.M.]
Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Professor a. d. Realschule, Graz. [O.M.]
Reichardt, Dr. E., Professor, Jena. [O.M.]
Reichardt, Dr. Emerich, Assistent, Universität Czernowitz. [O.M.]
Reichardt, Dr. H., Dessau. [O.M.]
Reichel, Dr. Cyrill, Prof. a. d. Staatsoberrealschule, Prag, Nikolandergasse. [A.M.]
Reichenheim, Dr. G., Fabrikbesitzer, Berlin C., Burgstr. 16. [O.M.]
Reichert, G., Fabrikbesitzer, Berlin SW., Hagelsbergerstr. 6. [O.M.]
Reimann, Dr. M., Berlin O., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr. [O.M.]
Reimer, Dr. Carl L., Schijkundig Laborat., Leiden (Holland). [O.M.]

Reimer, Dr. K., Holzminden. [O.M.]
Reincke, Dr. J., Kalk b. Cöln, Hauptstr. 115. [O.M.]
Reingruber, Joh. Fried., Univers.-Laborat., Würzburg. [O.M.]
Reinhardt, Dr. G., Leipzig, Ranstädter Steinweg 18. [O.M.]
Reinitzer, Benj., Assistent, Techn. Hochschule, Prag. [A.M.]
Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]
Rellstab, Dr., Kiel, Knooper Weg 26. [O.M.]
Remelé, Dr. A., Prof., Eberswalde. [O.M.]
Remmers, Dr. Ludw., Oelsburg bei Peine. [O.M.]
Remsen, Dr. Ira, Prof., Johns Hopkins University, Baltimore, Md. [O.M.]
Renesse, Dr. J. J. van, Java, Standplatz Soerabaya (Indien). [O.M.]
Retschy, Dr. G., Lehrte. [O.M.]
Retschy, Dr. Herm., adr. Stackmann & Retschy, Lehrte. [O.M.]
Rettberg, A., Apotheker, Gr. Schneen bei Friedberg bei Göttingen. [O.M.]
Reuter, Dr. Aug., Assistent, Chem. Univ.-Labor., Rostock. [O.M.]
Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève. [O.M.]
Reychler, Albert, St. Nicolas, Prov. Flandern (Belgien). [O.M.]
Reymann, Dr. Siegbert, Apotheker, Bärenstein. [O.M.]
Rhien, Ferd., Professor a. d. Industrieschule, Kaiserslautern. [O.M.]
Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Burgbrohl a. R. [O.M.]
Rhoussopoulos, Dr. Otto, Hannover, Techn. Hochschule. [A.M.]
Richardson, Clifford, 1817 Spruce Str., Philadelphia, U. S. A. [O.M.]
Richter, K., Strassburg, Langstr. 30 III. [O.M.]
Richter, R., Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg bei Berlin. [O M.]
Richter, Richard, Leipzig, Univ.-Laborat. [A.M.]
Richter, V.v., Prof. Dr., Breslau, Schweidnitzer Stadtgraben 27. [O.M.]
Ricketts, Dr. Pierre de, Prof., School of Mines, New-York. [O.M.]
Rickmann, R., Chemiker, Kalk bei Cöln a. R. [O.M.]
Riebeck, Emil, Freiburg i. Baden, Zähringerstr. 9. [O.M.]
Riedel, Carl, Chur, Schweiz, Rigihaus. [A.M.]
Riemerschmid, H., München, Maximilianstr. 37. [O.M.]
Riemerschmid, Heinr., München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Riese, Dr. F., Frankfurt a. M., Kettenhofweg 23. [O.M.]
Riess, Dr. Joh., Heidelberg, Augustinergasse 13. [O.M.]
Rietschel, Georg, Chemiker, Schlade a. Harz. [O.M.]
Riggs, G. W., c. o. Prof. Potter, St. Louis, Mo. U. S. A. [O.M.]
Rilliet, Albert, Genf, 9 Rue du Stand. [L.M.]
Rinne, Dr. A., Osterode a. Harz. [O.M.]
Rising, Dr. W. B., Professor, University of Calif., Berkeley, Alameda Co., Calif. [O.M.]
Risler, E., Carlsruhe, Einjährigfreiwilliger im Dragoner-Reg. [O.M.]
Risler, J., Paris, Rue de Dunkerque 24. [A.M.]

Risselada, Dr. O. J., Lehrer in Almelo, Holland. [A.M.]
Ritthausen, Dr. H., Prof., Tragheim, Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr. [O.M.]
Robbins, Dr. C. A., 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]
Robinson, G. Carr, Hull, Royal Institution. [O.M.]
Robinson, J., Downside, Stocke Bishop, Bristol. [O.M.]
Roderburg, Dr. Fritz, Löwen (Belgien), 119 Rue Marie Therèse. [O.M.]
Roemer, Dr. Hem., Berlin, Techn. Hochschule. [O.M.]
Roemer, Dr. Peter, Alizarin-Fabrik von C. Neuhaus, Stockmannsmühle, Elberfeld. [O.M.]
Roesch, Dr. Ludwig, Türkenstr. 94 II, München. [O.M.]
Roessler, Dr. Carl, Darmstadt, Frankfurterstr. 44. [A.M.]
Rogge, Fr., Chemiker, Anilinfarbenfabrik Mainkur bei Frankfurt a. M. [O.M.]
Rohde, Dr. W., Eldena i. Pomm. [O.M.]
Rohn, Dr. Wilh., bei K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
Rohrbeck, Dr. Herm., Königgrätzerstr. 112, SW. Berlin. [O.M.]
Röhre, Reiner, cand. chem., Chem. Laborat., Freiburg i. Br. [O.M.]
Romburgh, P. van, Wonkersteeg 8, Leiden. [O.M.]
Romeny, J., Hartenstraat 26, Amsterdam [O.M.]
Rooseboom, H. B., Assistent am chem. Laboratorium der Universität Leiden. [O.M.]
Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester. [E.M.]
Rose, Dr. F., Prof., Feggasse 3, Strassburg (Elsass). [O.M.]
Rose, Dr. H., per Adr.: Farbenwerke Höchst a. M. [O.M.]
Rosenfeld, Prof. Dr. Max, Teschen (Oesterr. Schlesien). [A.M.]
Rosenthal, Dr. G., London SW. bei Condy & Rosenthal, Wandsworth Bridge, Warff, Fulham. [O.M.]
Rosenthal, Dr. J., Professor, Erlangen. [O.M.]
Roser, Ludw., Assistent, München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Roser, Wilh., Berlin N.W., Carlstr. 31 II. [O.M.]
Rosicki, Dr. J., chem. Works from S. Levinstein & Co., Blackley, Manchester. [O.M.]
Rössler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
Rössler, Dr. William, Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie, Erlangen. [O.M.]
Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschule, Königsthor 1, Cassel. [O.M.]
Rotering, Dr. Ferd., Apotheker, Kempen, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
Rothe, C. E., Chemiker, bei Th. Peters in Chemnitz. [O.M.]
Rothe, Julius, Assist., Geolog. Landes-Anstalt, Berlin. [O.M.]
Rother, Dr. Paul, per Adr. Capelle & Gätschenberger, Fürth. [O.M.]
Rowland, William L., Assistent, Univers. of Pensylvan., Philadelphia. [A.M.]

Royle, Thomas, The Cedars, West Ham Park, London E. [O.M.]
Rübel, F., Elberfeld, p. Adr.: Fr. Bayer & Co. [A.M.]
Rücker, Dr. August, Gross-Umstadt i. Hessen. [O.M.]
Rüdiger, Dr. A., Apotheker, Homburg v. d. Höh. [O.M.]
Rüdorff, Dr. F., Professor, Kaiser-Franz-Grenadierplatz 13, Berlin. [O.M.]
Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C. [L.M.]
Rudnew, Dr. Woldemar, Techn. Univers.-Labor., Kasan. [O.M.]
Rudolph, Dr. Christian, Chem. Univers.-Labor., Göttingen. [O.M.]
Rüggeberg, C. A., Fabrikbesitzer, Neheim a. Ruhr. [A.M.]
Rügheimer, Dr. Leopold, Fleethorn 38, Kiel. [O.M.]
Rühlmann, Moritz, Strassburg i. E., Chem. Institut. [A.M.]
Rump, Ch., Chemiker, Hannover. [O.M.]
Rumpf, Dr. G., Koselstr. 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
Rundspaden, Dr., Hameln an der Weser. [O.M.]
Ruoff, Dr. Georg, Frankfurt a. M., Niedenau 48. [O.M.]
Russell, Dr. W. J., Prof., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. Jones Wood, London. [L.M.]
Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Erkner bei Berlin. [O.M.]
Saarbach, Ludwig, Assistent, Rostock, Neues medicin. Inst. [A.M.]
Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]
Sachsse, Dr. Robert, Leipzig, Landwirthsch. Inst., Teichstr. [O.M.]
Sachtleben, Dr. Rud., Univ.-Laborat., Halle a. S. [O.M.]
Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A. [O.M.]
Salathe, F., Assistent am Chem. techn. Laborat. d. Polytechn., Zürich. [O.M.]
Saligny, Prof. Dr. A. de, Strada Scaunele 21, Bukarest, Münzwardein. [O.M.]
Salis, Jakob von, Colombier b. Neuchâtel (Schweiz). [A.M.]
Salkowski, Dr. E., Professor im Patholog. Institut der Kgl. Charité, Berlin. [O.M.]
Salkowski, Dr. H., Prof. a. d. Academie, Münster i. W. [O.M.]
Salomon, Dr. F., Privatdocent, Chem. techn. Laborat. d. Polytechn., Braunschweig. [O.M.]
Salter, Mortyn J., 112 Forestroad, Dalston, London. [L.M.]
Salzmann, Dr. M., Berlin, Alvenslebenstr. 6. [O.M.]
Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter Handels-Chemiker, Hamburg. [O.M.]
Santos e Silva, J. dos, Univers.-Laborat., Coimbra (Portugal). [O.M.]
Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellan-Manufactur im Thiergarten, W. Berlin. [O.M.]
Sauer, A., Escola polit. in Lissabon. [O.M.]

Sauer, Dr. Ewald, Barmen, Alleestr. 168. [O.M.]
Saytzeff, Alex., Prof. d. Chemie an d. Univers., Kasan. [O.M.]
Saytzeff, Mich., in Kasan. [O.M.]
Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61 b. III, Stuttgart. [O.M.]
Schacherl, Dr. G., Assistent a. Univ.-Laborat., Graz. [O.M.]
Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a, NW. Berlin. [O.M.]
Schack-Sommer, Dr. G., care of Mrs. Crossfield, Barrow & Co., 323 Vauxhall Road, Liverpool. [O.M.]
Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, a. d. Treptower Brücke, SO. Berlin. [O.M.]
Schaer, Dr. Ed., Professor, Zürich. [O.M.]
Schäfer, Dr. F. W., Leipzig, Weststr. 30. [O.M.]
Schäfer, Dr. Max, Berlin, Strassburgerstr. 59. [O.M.]
Schäfer, Dr. Paul, bei A. Köhler, Weissenfels. [O.M.]
Schaffer, Dr. Frdr., Assistent am med.-chem. Laboratorium, Bern, Inselstr. [A.M.]
Schäffer, Dr. L., Invalidenstr. 94, NW. Berlin. [O.M.]
Schaffner, M., Fabrikdirector, Aussig (Böhmen). [O.M.]
Schall, Carl, Kiel, Blockberg 6 pt. [O.M.]
Scharffenberg, Aug., Heidelberg, Hauptstr. 103 I. [A.M.]
Schäuffelen, Dr. A., München, Maximilianstr. 47, [O.M.]
Schaumann, Wilh., Assist. am chem. Laborat. der Thierarzneischule, Berlin. [O.M.]
Schdanoff, Eug., Troitzky u. Gvafsky, Per. Haus 11, 3. Wohn. 8. [O.M.]
Scheele, Dr. E., Poppelsdorf b. Bonn. [O.M.]
Scheffer, Dr. J. D. R., Lehrer d. höher. Bürgerschule, Breda, Holland. [O.M.]
Scheibe, Anton, Berlin, Artilleriestr. 31, Hof part. [A.M.]
Scheibler, Dr. C., Alexandrinenstr. 24, SW. Berlin. [O.M.]
Scheidel, An., Freiburg i. Br., Chem. Institut. [A.M.]
Schellbach, Dr. C. W. P., Reichenbergerstrasse 181, O. Berlin. [O.M.]
Schellbach, Prof. Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstrasse 21, NW. Berlin. [O.M.]
Schenk, Emil, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br. [A.M.]
Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig. [O.M.]
Schering, E., Commerzienrath, Fennstr. 11/12, N. Berlin. [O.M.]
Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [O.M.]
Schickendanz, Prof. Friedr., Hüttenwerk Pilliade, Argent. Republik. [L.M.]
Schiel, Dr. J., Baden-Baden. [O.M.]
Schiff, Prof. Dr. Hugo, Via Gino Capponi, Florenz. [L.M.]

Schiff, Dr. Rob., Istituto chimico dell' università, Modena. [O.M.]
Schiller, Dr. Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk. [O.M.]
Schillinger, A., München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Schlagenhaufer, Carl, Wien IV., Heumühlgasse 4. [A.M.]
Schleisner, Axel, Ryesgade 125 a, Kopenhagen. [O.M.]
Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
Schlieper, Oscar, Elberfeld, Berlinerstr. 55. [O.M.]
Schlösser, A., Elberfeld. [O.M.]
Schlosser, Max, München, Thanstr. 8. [A.M.]
Schlumberger, Albert, 26 Rue Bergère, Paris. [O.M.]
Schmalzigaug, Herm., Mailand, Fabricca Lombarda di Prodotti Chimici. [A.M.]
Schmelzkopf, Dr. med., Carlsruhe, Zähringerstr. 50. [A.M.]
Schmid, Heinr., Maison Rondeaux, Houlme près Rouen. [O.M.]
Schmidt, Dr. Carl, Professor, Chem. Labor. d. Universität, Dorpat. [O.M.]
Schmidt, Dr. E., Prof., Univers.-Laborat., Halle a. S. [O.M.]
Schmidt, Ed., Apotheker, Vernex-Montreux, Schweiz. [O.M.]
Schmidt, Dr. Emil Balthasar, Trade and Mining Schools, Nelson Str., Bristol, England. [O.M.]
Schmidt, Dr. Gust., St. Petersburg, Wassil. Ostrow. 17, Linie No. 16. [O.M.]
Schmidt, Dr. H., Hannover, Augustenstr. 1. [O.M.]
Schmidt, Dr. O., Professor a. d. Thierarzneischule, Stuttgart. [O.M.]
Schmidt, Walter, Tauchaerstr. 6b., Leipzig. [O.M.]
Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
Schmitz, Dr. A., pr. Adr. A. Weyermann Söhne, Leichlingen b. Cöln. [O.M.]
Schmitz, Dr. Hubert J., Prof. Ingham University, Leroy, New-York. [O.M.]
Schmöger, Dr. M., Assist. a. milchwirthschaftl. Institut in Proskau. [O.M.]
Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz. [O.M.]
Schneider, Dr. E. R., Professor a. d. Universität, Berlin, Dorotheenstrasse 46. [O.M.]
Schneider, Dr. W. von, Hofrath, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, St. Petersburg. [O.M.]
Schnell, Dr. A., Burgdorf, Schweiz. [O.M.]
Schnell, Wilh., Neues chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Schnitzler, Otto, Solingen. [O.M.]
Schnutz, Dr. Theod., Aachen, Carlsgraben 40. [O.M.]
Schober, Dr. J. B., Realschule, Amberg. [O.M.]
Schobig, Dr. Eug., Nürnberg, Maxthorgraben 47. [O.M.]

Schöller, Caesar, per Adr.: Rud. Schöller, Zürich. [L.M.]
Schöller, F., Fabrikbesitzer, Opladen. [O.M.]
Schöller, Rich., Heidelberg, bei Frau Leers, Bergheimerstr. 45 II. [O.M.]
Schöllkopf, Chemiker, Aimé, Thann i. Elsass. [A.M.]
Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie an der landw. Akademie Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. [O.M.]
Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien, Hundthurmstr. 113. [O.M.]
Schotten, Dr. Carl, Berlin NW., Georgenstr. 34. [O.M.]
Schraube, Dr. C., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]
Schrauf, A., Prof. d. Mineralogie, Universität, Wien. [O.M.]
Schreder, Dr. J., Comédiengasse 1, Wien II. [O.M.]
Schreib, Hans, Hannover, Misburger Damm 20. [A.M.]
Schreiber, Dr. G., Schlebusch i. Rheinpr. [O.M.]
Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handelslehranstalt, Chemnitz. [O.M.]
Schreiner, Dr. Lud., Assistent am Univers.-Laboratorium, Tübingen, Pfleghofstr. [O.M.]
Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach. [O.M.]
Schreurs, Dr. H. J. H., Roermond. [O.M.]
Schröder, A., Göttingen, Groner Chaussée 6. [O.M.]
Schröder, Dr. H., Director, Carlsruhe, Belfortstr. [A.M.]
Schrohe, Dr. A., Berlin, Schlegelstr. 4. III. [O.M.]
Schröter, Hugo, Fabrik von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz. [O.M.]
Schrötter, Hugo, Chemisches Institut, Bonn. [O.M.]
Schubert, Stanislaus, Assistent, Brünn, Techn. Hochschule. [A.M.]
Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz. [O.M.]
Schukowsky, Dr. A., Pharmaceut. Laborat. d. Univ. Moskau. [O.M.]
Schulerud, Ludw., Chem. Univers.-Laborat., Christiania. [O.M.]
Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn. [O.M.]
Schultz, Dr. G., Chem. Institut im Akademiegebäude, Strassburg i. E. [O.M.]
Schultz, Dr. Rich., Höchst a. M., p. Adr.: Farbenwerke. [O.M.]
Schultze, Dr. Hugo, Prof. u. Director der landw. Versuchs-Station, Braunschweig. [O.M.]
Schulz, Dr. H., Magdeburg. [O.M.]
Schulz, Dr. Jul., Braunschweig. [O.M.]
Schulz, Dr. Rudolf, Neues chem. Univers.-Laborat., Kiel. [O.M.]
Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
Schulze, L., Carlsruhe, Kastanienallee 17 I. [A.M.]
Schumann, Dr. Otto, Breslau, Klosterstr. 13. [O.M.]
Schuncke, Dr. Julius, B. Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen a.R. [A.M.]
Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester. [O.M.]

Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre, Groeneburgwal, Amsterdam. [O.M.]
Schwalbe, Dr. B., Professor, Albrechtstr. 12a part., NW. Berlin. [O.M.]
Schwanert, Professor H., Greifswald. [O.M.]
Schwanneke, Dr. E., Landsbergerstr. 33, NO. Berlin. [O.M.]
Schwarz, Dr. Alfred, Rosslau a. E., Markt. [O.M.]
Schwarz, Dr. H., Professor a. d. techn. Hochschule, Graz, Neuthor 48. [O.M.]
Schwarze, Dr. Felix v., Chem. Laborat. d. Kgl. Polytechn., Dresden. [O.M.]
Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern. [O.M.]
Schwebel, Dr. Paul, Strassburg i. E., Metzgerplatz 12. [O.M.]
Schwennicke, Rob., Chem. Fabrik, Meuselwitz. [O.M.]
Seeger, Dr. H., Charlottenburg, Lützowstr. 14a bei Berlin. [O.M.]
Seelig, E., Heilbronn. [O.M.]
Seidel, G., stud. chem., Leipzig, Nürnbergerstr. 62 I. [O.M.]
Seidel, Max, Fabrik-Director, Worms a. R., Alzaierstr. 18. [O.M.]
Seidler, Dr. P., Berlin SW., Bergmannstr. 29. 30. [A.M.]
Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen. [O.M.]
Seligsohn, Dr. M., Alexandrinenstr. 36, S. Berlin. [O.M.]
Sell, Dr. E., Professor a. d. Universität, Markthallen A, NW. Berlin. [O.M.]
Semper, Dr. Aug., Rampe Brancaccio 20, Napoli. [O.M.]
Sendtner, Dr. R., Ludwigstr. 2 II, München. [O.M.]
Senff, Oswald, Calbe a. d. Milde (Altmark). [O.M.]
Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein. [O.M.]
Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck. [O.M.]
Serzedello, Carlos, Lissabon, Travessa do Cotovello No. 37. [A.M.]
Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Leipzig, Thornerstr. 12. [O.M.]
Seubert, Dr. Carl, Chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Seybel, Paul, Liesing bei Wien. [O.M.]
Seyberth, Dr. Herm., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. [O.M.]
Shadwell, John, Strassburg i. E., Kalbsgasse 54. [O.M.]
Shapleigh, Waldron, Freeport Illinois, U. S. A. [A.M.]
Shenstone, Will. Ashwell, The Grammar School, Exeter. [A.M.]
Siats, Dr. Heinrich, Hildesheim, Bergsteinweg No. 59c. [O.M.]
Sicherer, Dr. J. C. L., Arnheim, Steenstraat 54. [O.M.]
Sieber, Dr. B., Chemiker, Basel, Eulerstr. 78. [O.M.]
Sieg, Paul, Heidelberg, Hauptstr. 155. [O.M.]
Siegert, Dr. O., Darmstadt, Niederramstädterstr. 26. [A.M.]
Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart. [O.M.]
Siegwart, Ed., Schweizerhalle bei Basel. [O.M.]

Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94, SW. Berlin. [O.M.]
Siepermann, Otto, Tübingen, Neues chem. Lab. [A.M.]
Siepermann, Dr. W., Höchst a. M., Hauptstr. bei Ewald. [O.M.]
Siermann, Dr. E., Pommerensdorf bei Stettin. [L.M.]
Sigel, Dr. Otto, Apotheker, Charlottenstr. 19, Stuttgart. [O.M.]
Silber, Dr. Paul, Blaufarbenwerk, Marienberg bei Bensheim. [O.M.]
Silva, R. D., Rue Soufflot 19, Paris. [O.M.]
Simpson, W. S., Randolphgardens, Carlton Road Hilburn, London. [O.M.]
Sintenis, Dr., adr. F. Bayer & Co., Elberfeld. [O.M.]
Sipöcz, Ludwig, Assistent am Laboratorium des Professor Ludwig, K. K. allgem. Krankenhaus, Wien. [O.M.]
Skraup, Dr. Zdenko, Assistent am Univers.-Laborat., Wien IX. [O.M.]
Smith, Dr. Edgar F., Assist. a. Chem. Labor. d. Univ. Philadelphia, Pa. [O.M.]
Smith, Harry John, 27 Buckingham Terrace, Great Western Road, Glasgow. [O.M.]
Smith, Dr. R. Angus, F. R. S., Manchester. [O.M.]
Smith, Watson, Stretford b. Manchester, Rose Bank 1. [O.M.]
Smith, Dr. W. French, Somerville Station, corn. Somerville Ave & Bowstr., Boston, Mass. [O.M.]
Smyth, Dr. Geo A., University of Vermt., Box 115, Burlington, Vermont. [O.M.]
Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland). [O.M.]
Sommaruga, Dr. E. Frhr. von, Wien IX, Wasagasse 9. [O.M.]
Sonne, Wilh., Darmstadt, Martinstr. 13. [O.M.]
Sostmann, E., Zuckerfabrik, Minsleben bei Wernigerode. [O.M.]
Southworth, M. S., Williamstown, Mass. [O.M.]
Specht, C., Fabrikant, Langegasse 31, Prag. [O.M.]
Speciale, Sebastiano, Rom, Istituto chimico. [A.M.]
Spiegelberg, Dr. Ludw., Schönebeck a. E. [O.M.]
Spiess, Ernst, Professor der Chemie am Realgymnasium, Nürnberg. [O.M.]
Spiess, G., Secret. der Kais. Leopold. Carol. Deutsch. Akad. der Naturforscher, Halle a. S. [O.M.]
Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N. [O.M.]
Spiller, Will., London, 50 Old Broad Street. [O.M.]
Spindler, Dr. H., Director della distelleria di petrolio b. San Giovanni Incarico (Caserta). [O.M.]
Spitzer, Dr. F. V., Maximilianplatz 12, Wien IX. [O.M.]
Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich. [O.M.]
Spruck, L., Freiburg i. Br., Chem. Institut. [A.M.]
Staats, Dr. Georg, Berlin, Karlstr. 24. [A.M.]

Stackmann, Dr. W., Hamburg, a. d. Alster 26. [O.M.]
Städel, Dr. W., Professor, Münzgasse, Tübingen. [O.M.]
Stahl, Dr. C., Tacony Chemical Works, Bridesburg, Philadelphia Pa. [O.M.]
Stahlschmidt, Professor, Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
Stallo, Fräulein Helena, c. o. J. B. Stallo, Cincinnati. [A.M.]
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel. [E.M.]
Stebbins, James H., New-York, 20 East 37th Street. [O.M.]
Steenhuis, Dr. W. J., Hoorn, Nord-Holland. [O.M.]
Steffens, Hannover, Bäckerstr. 52. [A.M.]
Steimmig, G., Zuckerfabrik, Eilsleben b. Magdeburg. [O.M.]
Steimmig, Rud., Buttermarkt 15, Danzig. [O.M.]
Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen. [O.M.]
Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn. [O.M.]
Steinauer, Dr. E., Privat-Docent, Alexanderstr. 66, C. Berlin. [O.M.]
Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]
Steiner, Dr. A., Wien VI, Gumpendorferstr. 3 I. [O.M.]
Stellwaag, August, München, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule. [A.M.]
Stelzer, Dr. W., Zuckerfabrik Northeim, Hannover. [O.M.]
Stenhouse, Dr. J., 17 Rodney-Str., Pentonville, London. [E.M.]
Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesischestr. 31, SO. Berlin. [O.M.]
Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Schulstr. 1, Hamburg. [O.M.]
Stillman, John M., University of California, Oakland, Californien. [O.M.]
Stirner, G., München, Landwehrstr. 31 III. [O.M.]
Stoddard, Prof. J. T., Northampton, Mass., U. S. A. [O.M.]
Stohmann, Professor F., Universität, Leipzig. [O.M.]
Stölzel, Professor C., Polytechnicum, München. [O.M.]
Storck, F., Chemiker, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow. [O.M.]
Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren. [O.M.]
Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg. [O.M.]
Stricker, G., cand. phil., Bonn, Meckerstr. 25. [O.M.]
Strokirk, C. G., Ingenieur, Westerås, Schweden. [O.M.]
Stromeyer, Aug., Chemisches Universitäts-Laboratorium, Göttingen. [O.M.]
Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M. [O.M.]
Struve, Dr. H., Professor, Tiflis. [O.M.]
Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska, U. S. A. [O.M.]
Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart. [O.M.]
Stuckenberg, Dr. K., Zuckerfabrik Waghäusel in Baden. [O.M.]
Stünkel, Dr. Carl, Göttingen, Geismarer Chaussee 4 B. [O.M.]

Sturler, A. L. de, 's Gravenhage, Spui 227. [O. M.]
Stüsser, Th., Freiburg i. Br., Chem. Institut. [A. M.]
Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn. [O. M.]
Suchsland, R., Swansea (England). [O. M.]
Suckert, Dr. Jul. Care of Henry Gelien, 155 Maiden lane, New-York. [O. M.]
Suida, Dr. Wilh., Wien, Schlösselgasse 24, Josefstadt. [O. M.]
Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz). [O. M.]
Sutton, Francis, Norwich, England. [O. M.]
Svoboda, Alois, K. K. Polytechnic., Prag. [A. M.]
Swarts, Professor Dr. Th., Universität, Gent. [O. M.]
Szembek, Georg Graf von, Levada, Gouv. Podolien. [O. M.]
Szymansky, Dr., Assistent, Heidelberg, Hauptstr. 52. [A. M.]
Tappeiner, Dr. H., Assistent, München, Sonnenstr. 7. [O. M.]
Tassinari, Dr. Gabriele, Rom, Istituto chimico, Panisperna. [O. M.]
Tatarinoff, Dr. Paul, Paris, Labor. de Chimie de l'Ecole de Médecine. [O. M.]
Tauber, Dr. E., Privatdocent an der Universität Jena. [O. M.]
Tawildarow, Dr. Nicol., technolog. Institut, St. Petersburg. [O. M.]
Taylor, Dr. Arthur, Assistent, University of Pensylvania Philadelphia. [A. M.]
Tcherniak, Dr. J., Paris, 118 Boulevard Maillot-Neuilly. [L. M.]
Tedeschi, Vittorio, Rom, Istituto chimico. [O. M.]
Telle, Georg, Apotheker, Leipzig. [O. M.]
Terisse, H. A., Au Mélèje à Lausanne. [O. M.]
Than, Dr. C. v., Professor, Univers.-Laborat., Landstr. 42, Pesth. [O. M.]
Theodor, Richard, Univers.-Laborat., Königsberg i. Pr. [O. M.]
Thiel, Dr. C. E., Professor der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt. [O. M.]
Thompson, C. M., Cambridge, Trinity College. [O. M.]
Thomsen, Alonzo L., pr. Adr. Thomsen & Muth, Baltimore. [O. M.]
Thomsen, John J., Harvard College, Cambridge, U. S. A., Weld Hall 34. [A. M.]
Thomson, George C., Glasgow, 77 Hill Street, Garnet Hill. [O. M.]
Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh. [O. M.]
Thorne, Leon. Temple, Hofwyl bei Bern, Fellenberg'sches Institut. [O. M.]
Thörner, Dr. Wilh., Osnabrück, Hasestr. 71. [O. M.]
Thorp, Will., 39 Sondringham Road, Kingsland, London E. [L. M.]
Thümmel, Dr. Martin, Barmen. [O. M.]
Thürach, Hans, Universitäts-Laboratorium, Würzburg. [O. M.]
Tibiriçá-Piratininga, Jorge, Friedhofgasse 6, Zürich. [O. M.]
Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern). [O. M.]

Tiemann, Dr. Ferd., Privat-Docent, Universitäts-Laborat., Berlin NW., Georgenstr. 34/36. [O.M.]
Tilden, Dr. W. A., Ite College, Clifton near Bristol, England. [O.M.]
Tillmanns, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld, Ostallée. [O.M.]
Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen. [O.M.]
Tobias, G., Berlin, Hallescher Thorplatz 1. [O.M.]
Tocigl, Johann, Apotheker, Spalato. [O.M.]
Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der Univers., Göttingen. [O.M.]
Tönnies, Dr. Paul, Univ.-Laborat., Genf. [O.M.]
Topp, Dr. Hermann, b. Gunter, Schröder & Co., Harburg a. E. [O.M.]
Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau. [O.M.]
Traun, Dr. H., Marienthal bei Wandsbeck i. Holstein. [O.M.]
Trautmann, V., Institutsvorsteher in Frankenthal a. R. [O.M.]
Treadwell, Dr. F. P., Univ.-Laborat, Heidelberg. [O.M.]
Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt. [O.M.]
Trümpler, E., Chemiker, Zürich, Stadelhoferst. 25. [O.M.]
Tschermak, Prof. Dr. G., Hofrath, Wien, Mineralog. Inst. d. Univ. [O.M.]
Tuchschmidt, Dr. C., Prof., Ennenda bei Glarus. [O.M.]
Tykociner, Heinr., Delft, Voorstraat No. 103. [O.M.]
Typke, Paul Geo W., 3 Wimpolestr., Cavendish Square, London W. [O.M.]
Uhlemann, Dr. E., Barmen, Fischerthalerstr. 38 II. [A.M.]
Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar, Altenburg. [O.M.]
Ulich, Alexander, Assistent, Technologisches Institut, St. Petersburg. [A.M.]
Ullik, Dr. Franz, Lehrer a. d. höheren landwirthschaftl. Lehranstalt, Liebwerd bei Tetschen (Böhmen). [O.M.]
Upmann, Dr. J., Wiesbaden, Nicolaistr. 15. [O.M.]
Urech, Dr. F., Assistent a. d. polytechn. Schule, Stuttgart. [O.M.]
Urich, Dr. A., c. o. Urich & Son, Trinidad (Brit. West-Indien). [O.M.]
Valente, Dr. L., Istituto chimico, Via Panisperna, Rom. [O.M.]
Valentiner, Dr. Frdr., Barmen, Alléestr. 145. [A.M.]
Velden, Dr. Ad. von den, Frankfurt a. M., Myliusstr. 20. [O.M.]
Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
Vierthaler, Aug., Professor an der Akademie Triest. [O.M.]
Violette, Charles, Prof. de Chimie et doyen à la Faculté des Sciences. Lille (Dep. du Nord). [A.M.]
Vischer, S., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
Vital, Dr. G., Rom, San Giuseppi Capo le Case. [O.M.]
Voeller, Dr. Fr., Bonn, Arndtstr. 13. [O.M.]

Voeltzkow, M., Berlin, Sebastianstr. 76 I. [A.M.]
Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld. [O.M.]
Vogel, Professor A., Jägerstr. 7, München. [O.M.]
Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Steglitzerstr. 21, W. Berlin. [O.M.]
Vogt, G., Ingénieur, 14 Rue de Rivoli, Paris. [O.M.]
Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze. [O.M.]
Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen. [O.M.]
Voit, Dr. C., Professor, Universität, München. [O.M.]
Volhard, Dr. J., Professor, Universität, Erlangen. [O.M.]
Völker, A., Prof., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London. [L.M.]
Völker, Dr. O., Chem. Univ.-Laborat., Prag. [O.M.]
Vollmar, Gust., Neues chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Vollrath, F., Karlsruhe, Polytechnicum. [A.M.]
Voorhees, Herm., John Hopkin's University, Baltimore, Md. [O.M.]
Vorbach, Emil, Hüttenmeister d. Prager Eisenindustrie-Gesellschaft, Kladno, Böhmen. [O.M.]
Vormbaum, F., per Adr. J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln. [O.M.]
Vortmann, G., Chemiker, Wien V, Wehrgasse 6 II, 4. [O.M.]
Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Altona, Gerberstr. 11. [O.M.]
Wachendorf, Dr. Carl, Biebrich a. R. [O.M.]
Wagner, Frdr., München, Bayerstr. 10 III. [A.M.]
Wagner, Geo., Chem. Laboratorium der Universität, St. Petersburg. [O.M.]
Wagner, Gust., Amalienstr. 81, Carlsruhe. [O.M.]
Wagner, Julius, Leipzig, Schletterstr. 13 pt. [O.M.]
Wagner, Dr. Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen. [O.M.]
Wagner, Dr. Rich.. Fleethorn 46, Kiel. [O.M.]
Wagner, W., Apotheker, Alter Markt 36, Frankfurt a. M. [O.M.]
Wahl, Dr. Emil, Univers.-Laborat., Zürich. [O.M.]
Wahl, Rob., Chem. Univers.-Labor., Marburg. [A.M.]
Waldstein, Dr. M. E., New-York, Broadway 545. [A.M.]
Waldthausen, Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling b. Cöln. [O.M.]
Walker, J. Friedr., M. A. Sidney College, Cambridge, England. [L.M.]
Wallach, Dr. Otto, Professor, Univ.-Laborat., Bonn. [O.M.]
Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, New York. [O.M.]
Waller, F. G., Chem. Labor. d. polytechn. Schule in Delft. [O.M.]
Walter, Johann, Genf, Rue Montblanc 81. [A.M.]
Wanstrat, Dr. R., Marnixkade Q. Q. 7, Amsterdam. [O.M.]
Warder, R. B., Cincinnati, Ohio, U. S. A. [O.M.]
Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheke, Hannover. [O.M.]

Wartha, Vinc., Professor der Chemie, Buda-Pesth. [O.M.]
Wassermann, Dr. Max, No. 11 Rue des Beaux Arts, Paris. [O.M.]
Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool. [O.M.]
Weber, Dr. A., Assistent am chem. Univ-Labor., Zürich. [O.M.]
Weber, Gust., Aachen, Neupforte 16. [O.M.]
Websky, Prof. C. F. M., Lützowufer 19b, W. Berlin. [O.M.]
Weddige, Dr. A., Professor am Universitäts-Laboratorium Leipzig. [O.M.]
Weger, Felix, Königsberg i. Pr., Steindamm 61. [A.M.]
Wegscheider, Rud., Wien VIII, Georgsgasse 1 II Thür 17. [O.M.]
Weickert, Dr. E., Zuckerfabrik v. Schöller, Peile & Brockhoff, Düren. [O.M.]
Weidel, Dr. Hugo, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
Weigelt, Dr. Curt, Dir. der landw. Vers.-Station, Rufach, Oberels. [O.M.]
Weil, Fr., Ing. des arts et manuf., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris [O.M.]
Weiland, Dr. W., Gröningen bei Halberstadt. [O.M.]
Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln. [O.M.]
Wein, Dr. Ernst, Assistent d. landw. Versuchs-Station, Louisenstr. 46, München. [O.M.]
Weinmann, Joh., Chemiker, Basel, Klingenthalstr. 74. [O.M.]
Weirich, Julius, Chemiker bei Aug. Schumann, Dittlenheim bei Strassburg i. E. [O.M.]
Weiss, G., Berlin SW., Grossbeerenstr. 12. [A.M.]
Weiss, Dr. H., Apotheker, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Weiss, J., Heidenheim, Württemberg. Cattun-Manufactur. [O.M.]
Weiss, Reinhard, Chem. Univers.-Laborat., Marburg. [O.M.]
Weiss, Dr. Rudolf, Fabrikdirector, Bauerwitz (Schlesien). [A.M.]
Weith, Dr. W., Prof., Univ., Sonnenbül, Fluntern, Zürich. [O.M.]
Weltner, Albert, Leipzig, Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Wenghöffer, Dr. Ludw., Lehrer am Technicum in Rheydt. [O.M.]
Wenzliczka, Aug., Techn. Hochschule, Brünn. [A.M.]
Weppen, Dr. Herm., Blankenburg a. Harz. [O.M.]
Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa. [O.M.]
Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien. [O.M.]
Weskott, Friedrich, Briller-Str. 46, Elberfeld. [O.M.]
West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt. [O.M.]
Westphal, O., Hauptmann a. D., Sonderburg bei Flensburg. [O.M.]
Weyl, Dr. Theodor, Erlangen, physiolog. Institut. [O.M.]
Weyl, Dr. W., Brücken-Alle 39, NW. Berlin. [O.M.]
Wibel, Dr. Ferd., Hamburg, Domstr. 5. [O.M.]

Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33, NW. Berlin. [O.M.]
Widman, Dr. O., München, Karlstr. 19 III. [O.M.]
Widnmann, Dr. Eduard, Pasing b. München, Lindenstr. 33. [O.M.]
Wiebel, Dr. Karl, Prof. der Chemie am akadem. Gymnasium, Domstr. 5, Hamburg. [O.M.]
Wiegand, Dr. Fr., 211 Billhoerner Roehrendamm, Hamburg. [O.M.]
Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV. [O.M.]
Wiesinger, Dr. H., Ludwighsfen a. R. [O.M.]
Wigmann, L. W. Th., Universitäts-Laboratorium, Leiden. [O.M.]
Wild, Eg., Fluntern, Zürichbergstr. 14, Zürich. [A.M.]
Wilde, de, Professeur de l'école militaire, Brüssel. [O.M.]
Wiley, Dr. Harvey W., Prof. a. Agricultural College, Lafayette, Indiania. [O.M.]
Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig. [O.M.]
Wilkens, Dr. Franz, Porz a. R. bei Wahn. [O.M.]
Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 35, NW. Berlin. [O.M.]
Willgerodt, Dr. C., Privat-Docent, Freiburg i. Br. [O.M.]
Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London. [O.M.]
Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester. [L.M.]
Williamson, Dr. Al., Prof., F.R.S., University College, London WC. [E.M.]
Willm, Dr. E., chef des travaux chimiques de la faculté de médicine, Boulevard Mont Parnasse 82, Paris. [O.M.]
Wilm, Dr. Theodor, Officiersstr. Haus 16, Quartier 8, St. Petersburg. [O.M.]
Wilm, Victor v., Universitäts-Laboratorium, Leipzig. [O.M.]
Windecker, Dr. L., Kottbuserstr. 14, SO. Berlin. [O.M.]
Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, Mähren. [O.M.]
Winkelmann, Paul, Leipzig, Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs. [O.M.]
Winther, Dr. A, Wellingore, Grantham, Engl. [L.M.]
Wischin, Dr. G., care of Hardman, Milton, Stoke on Trent, England. [O.M.]
Wischnegradsky, Alexis, Chem. Laborat. d. Univ., St. Petersburg, [O.M.]
Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg. [O.M.]
Witt, Dr. Otto N., Frankfurt a. M., Oederweg 52a. [O.M.]
Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock. [O.M.]
Wittenstein, Dr. E., adr. Gustav Wittenstein, Barmen. [O.M.
Witthaus, Rud. A., Prof., New-York, No. 766, Madison Avenue. [O.M.]

Woge, W., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. Br. [A.M.]
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen. [E.M.]
Wohlwill, Emil, Hamburg, Rotherbaum 74b. [A.M.]
Wolckenhaar, Dr. Otto, Apotheker, Leer in Ostfriesland. [O.M.]
Wolf, Dr. Alfred, Huddersfield, London, 2 Gledholt Road. [O.M.]
Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware. [O.M.]
Wolff, Dr. C. E., Chem. Fabrik v. H. Trommsdorff, Erfurt. [O.M.]
Wolff, Dr. Jos., Biebrich a. Rhein. [O.M.]
Wolff, L., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München. [O.M.]
Wolff, Walther, Elberfeld, Ottenbruch 14. [O.M.]
Wölffhügel, Dr. Gust., Kaiserl. Regierungs-Rath, Berlin, Karlstr. 41. [O.M.]
Wollny, Dr. R., Wageningen (Holland). [O.M.]
Wolman, St., Frankenthal, Bayr. Pfalz. [O.M.]
Wolters, Dr. W., Kalk bei Cöln. [O.M.]
Wölz, Dr. Adolf, Chem., Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Woodcock, Reginald Cowdell, Assistent, London SW., 4 Bellgrave Terrace, Stockwell Road. [O.M.]
Wright, Dr. C.R.A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W. [O.M.]
Wroblewsky, Dr. E., technol. Institut, St. Petersburg. [O.M.]
Wrubl, J., Assistent a. chem. Laborat. der Hochschule für Bodencultur, Landonstr. 17, Wien VIII. [O.M.]
Wülffing, Carl, Marburg, Univ.-Laborat. [O.M.]
Wunder, Dr. G., Prof., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule, Chemnitz. [O.M.]
Wunder, Justin, Lauf bei Nürnberg. [O.M.]
Wundt, Dr. E., Höchst a. M. [O.M.]
Wurster, Dr. C., New-York b. L. Dejonge & Co., P.O.B. 2553. [O.M.]
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]
Wydler, Wilh., Chemiker, Aarau, Schweiz. [O.M.]
Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann i. E. [O.M.]
Yaumann, Th., Innsbruck, Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Zander, Dr. Otto, Chemiker, Neustrelitz. [O.M.]
Zanni, Dr. Jos., Stamboul 1 u. 2, Constantinopel. [O.M.]
Zarnikow, H., Labor., München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Zeidler, Dr. Othmar, Assistent a. Univers.-Laborat., Wien. [O.M.]
Zeitler, Dr. J. N., Spitalstr. 2, Schweinfurt. [O.M.]
Zeitschel, Dr. Emil, Lübben. [O.M.]
Zerener, Dr. H., Berlinerstr. 1a, Magdeburg. [O.M.]
Ziegesar, Hein., Bar. v., Etgersleben b. Egeln, Reg.-Bez. Magdeburg. [O.M.]
Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M. [O.M.]
Ziegler, Jos., München, Arcisstr. 1. [A.M.]
Zierold, Dr. Geo., Berlin NW., Georgenstr. 33. [O.M.]

Zimmermann, Clemens, München, Gabelsbergerstr. 3. [A. M.]
Zimmermann, Ferd. Aug., Fen Court, Fenchurch-Str. 7, London EC. [L. M.]
Zimmermann, Julius, Berlin, Louisenstr. 22. [O. M.]
Zimmermann, Robert, Fislbach, Kaiserstuhl, Schweiz. [A. M.]
Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg. [O. M.]
Zinin, Professor N., Mitglied der Kais. Akademie d. Wissenschaften, Petersburg. [E. M.]
Zink, Alois, Berlin, Köpnickerstr. 165 I. [O. M.]
Zirnité, Dr. Georg, Mügeln b. Pirna (Chem. Fabrik Loewig). [O. M.]
Zirnsek, Dr. O., Oranienstr. 127, S. Berlin. [O. M.]
Zoeller, Dr. Ph., Professor, Chem. Laborat. d. K. K. Hochschule für Bodencultur, Wien. [O. M.]
Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln. [O. M.]
Zorn, Dr. W., Heidelberg, Gaisbergstr. 17. [O. M.]
Zotta, Vict. v., Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag. [O. M.]
Zscheye, Herrm., Leipzig, Georgenstr. 30 II. [O. M.]
Zuber, Lorenz, Schlibowitz bei Kolin in Böhmen. [O. M.]
Züblin, Heinr., Zürich, Thalgasse 41. [A. M.]
Züblin, Dr. Julius, pr. Adr. K. Oehler in Offenbach a. M. [O. M.]
Zulkowsky, K., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn. [O. M.]
Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Scharnhorststr. 7, N. Berlin. [O. M.]
Zwow, Michael, Univ.-Laborat., St. Petersburg. [O. M.]

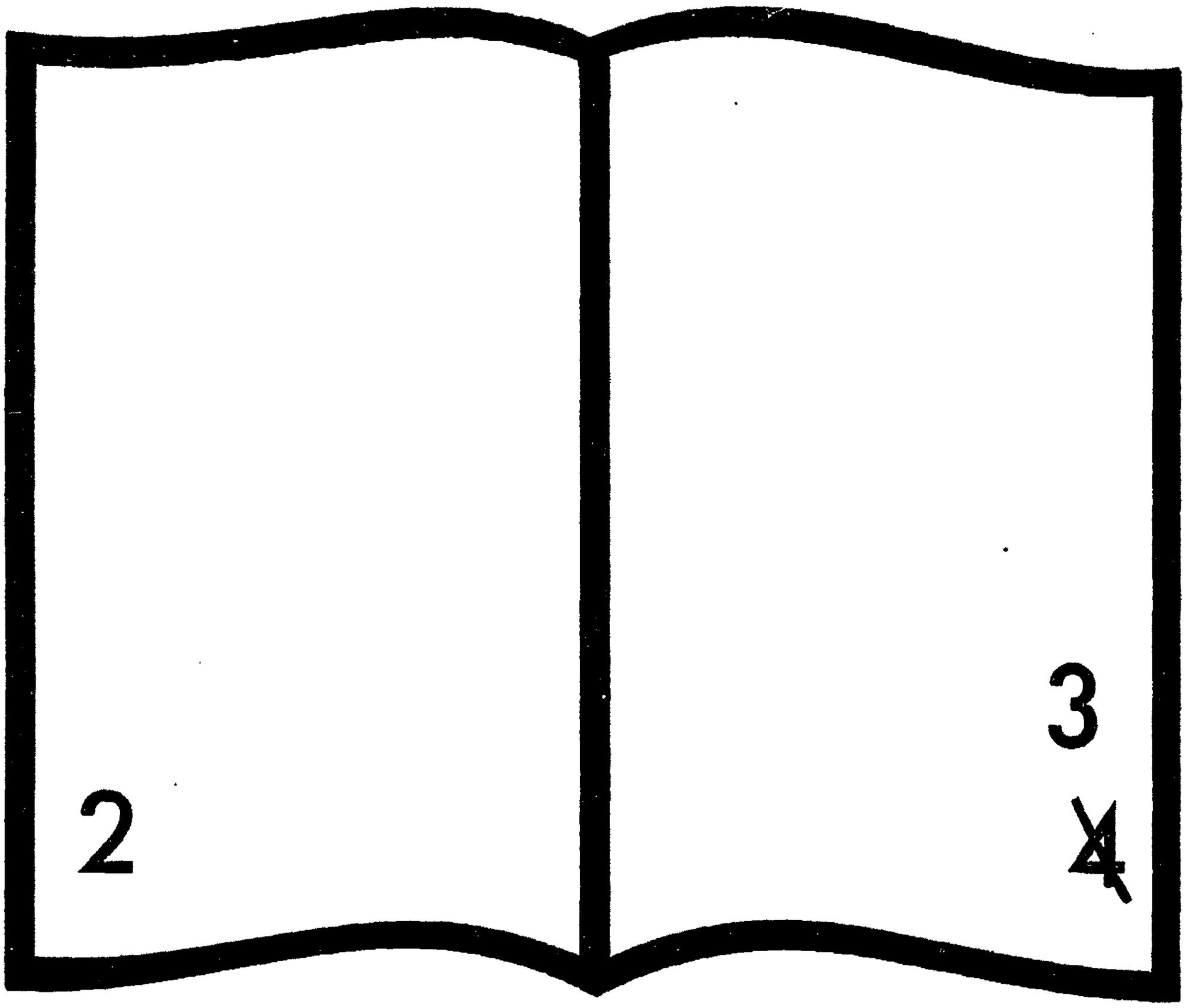
Zusammenstellung.

Der Gesellschaft gehören an:

A.	Ehren-Mitglieder		16
B.	Ordentliche Mitglieder	einschliesslich	1715
C.	Ausserordentliche Mitglieder	63 lebenslängl. Mitgl.	270
		Summa	2001

Die HH. Mitglieder werden dringend gebeten, alle geschäftlichen Mittheilungen direct an das Secretariat, Berlin NW., Georgenstr. 34/36 gelangen zu lassen, um Unregelmässigkeiten in der Versendung der „Berichte“ vorzubeugen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.


2
3
4

Russell, Dr. W. J., Prof., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. Jones Wood, London. [L.M.]
Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Bendler-Str. 19 I, Berlin W. [O.M.]
Saarbach, Dr. Ludwig, Ass., Rostock, Neues medicin. Inst. [O.M.]
Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]
Sächsse, Dr. Robert, Löhr's Platz No. 1 III, Leipzig. [O.M.]
Sachtleben, Dr. Rud., Raden b. Lalendorf (Mecklenburg-Schwerin). [O.M.]
Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A. [O.M.]
Saligny, Prof. Dr. A. de, Münzwardein, Strada Scaunelo 21, Bukarest. [O.M.]
Salis, E. v., Assist. a. Chem. Instit., Mühlhausen i. Els. [A.M.]
Salis, Jakob von, Fabrica del Tunal, Durango (Mexico). [O.M.]
Salkowski, Dr. E., Professor im Patholog. Institut der Kgl. Charité, Berlin. [O.M.]
Salkowski, Dr. H., Prof. a. d. Academie, Münster i. W., Wehrstr. 20. [O.M.]
Salomon, Dr. F., Privatdocent, Braunschweig. [O.M.]
Salter, Mortyn J., 112 Forestroad, Dalston, London. [L.M.]
Salzmann, Dr. M., Fabrikbesitzer, Fürstenberg a. O., Königstr. 64. [O.M.]
Sampaio, Antonio José de, Freienstr. 257, Fluntern-Zürich. [A.M.]
Sandmann, Benno, Berlin SW., Friedrich-Str. 2 III. [A.M.]
Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter Handels-Chemiker, Hamburg. [O.M.]
Sarauv, Alfred, Chem. Laborat. d. Polytechn., Zürich. [A.M.]
Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellan-Manufactur im Thiergarten, W. Berlin. [O.M.]
Sauer, A., Escola polit. in Lissabon. [O.M.]
Sauer, Dr. Ewald, p. Adr. Hrn. Hauptmann a. D. Wörlein, München, Salzstr. 23ª I. [O.M.]
Saytzeff, Alex., Prof. d. Chemie an d. Univers., Kasan. [O.M.]
Saytzeff, Mich., in Kasan, Universität. [O.M.]
Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61 b. III, Stuttgart. [O.M.]
Schaare, H., Freiburg i. Br., Schlossberg-Str. 24. [A.M.]
Schacherl, Dr. G., Assistent a. Chem. Institut, Graz. [O.M.]
Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a, NW. Berlin. [O.M.]
Schack-Sommer, Dr. G., 323 Vauxhall Road, Liverpool. [O.M.]
Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, a. d. Treptower Brücke, SO. Berlin. [O.M.]
Schaer, Dr. Ed., Professor, Zürich. [O.M.]
Schäfer, Dr. F. W., Leipzig, Arndtstr. 30. [O.M.]
Schäfer, Dr. Max, Berlin, Strassburgerstr. 59 I. [O.M.]

Schäfer, Dr. Paul, Dirigent d. Paraffinfabrik v. Billing, Damm & Co., Halle a. S. [O.M.]
Schaffer, Dr. Frdr., Assistent am med.-chem. Laboratorium, Bern, Inselstr. [O.M.]
Schäffer, Dr. L., Invalidenstr. 94, NW. Berlin. [O.M.]
Schaffner, M., Generaldirector, Aussig (Böhmen). [O.M.]
Schall, Carl, Kiel, Blockberg 6 pt. [O.M.]
Schäppi, J. H., Zürich, Thalweil. [A.M.]
Scharffenberg, Dr. Aug., Dresden, Berg-Str. 59. [O.M.]
Scharr, Herrm., stud. rer. nat., Leipzig, Wiedemann'sches Laborat., Universitäts-Str. [A.M.]
Schäuffelen, Dr. A., München, Louisenstr. 8. [O.M.]
Schaumann, Wilh., Assist. am chem. Laborat. der Thierarzneischule, Berlin. [O.M.]
Schdanoff, Eug., Ecke Troitzky und Grafsky Per. Haus 11, 3. Likhatschew. Wohn. 8. [O.M.]
Scheele, Dr. E., Emmerich b. Düsseldorf. [O.M.]
Scheffer, Dr. J. D. R., Lehrer d. höher. Bürgerschule, Breda, Holland. [O.M.]
Scheibe, Anton, stud. chem., München, Reichenbach-Str. 5 I. [O.M.]
Scheibler, Prof. Dr. C., Alexandrinenstr. 24, SW. Berlin. [O.M.]
Scheidel, Dr. Aug., Anilinfabrik am Waldhof b. Mannheim. [O.M.]
Schellbach, Dr. C. W. P., Maassenstrasse 18 III, W. Berlin. [O.M.]
Schellbach, Prof. Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstrasse 21, NW. Berlin. [O.M.]
Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig. [O.M.]
Schering, E., Commerzienrath, Fennstr. 11/12, N. Berlin. [O.M.]
Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [O.M.]
Schickendanz, Prof. Friedr., Minas Pilliade, Republic Argentina. [L.M.]
Schiel, Dr. J., Baden-Baden. [O.M.]
Schiff, Prof. Dr. Hugo, Via Gino Capponi, Florenz. [L.M.]
Schiff, Dr. Rob., Laborat. chimico dell' Università, Modena. [O.M.]
Schiffer, Dr. med., Berlin W., Charlottenstr. 24. [A.M.]
Schiller, Dr. Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk. [O.M.]
Schillinger, A., München, Arcisstr. 1. [O.M.]
Schleisner, Axel, Ryesgade 125a, Kopenhagen. [O.M.]
Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
Schlieper, Oscar, Broad Oak Print Works, Accrington, Lancashire, England. [O.M.]
Schlösser, A., Elberfeld. [O.M.]
Schlumberger, Albert, 26 Rue Bergère, Paris. [O.M.]

Schmalzigaug, Herm., Mailand, Fabricca Lombarda di Prodotti Chimici. [O.M.]
Schmelzkopf, Dr. med., Assistenz-Arzt I. Cl. im 4. Posenschen Infant.-Reg. No. 59, Glogau (Schles.). [O.M.]
Schmid, Heinr., Maison Rondeaux, Houlme p. Malaunay près Rouen. [O.M.]
Schmidt, Dr. Carl, Professor, Chem. Labor. d. Universität, Dorpat. [O.M.]
Schmidt, Carl, Laborat. d. Akad. d. Wissensch., München. [A.M.]
Schmidt, Dr. E., Prof., Univers.-Laborat., Halle a. S. [O.M.]
Schmidt, Ed., Apotheker, Verneux-Montreux, Schweiz. [O.M.]
Schmidt, Dr. Emil Balthasar, Trade and Mining Schools, Nelson Str., Bristol, England. [O.M.]
Schmidt, Gust., Chemiker, Grabenstrasse, Aarau (Schweiz). [A.M.]
Schmidt, Dr. Gust., St. Petersburg, Wassil. Ostrow. 17, Linie No. 16. [O.M.]
Schmidt, Dr. H., Frankfurt a. M., Rhönstr. 49. [O.M.]
Schmidt, Dr. O., Professor a. d. Thierarzneischule, Stuttgart. [O.M.]
Schmidt, Walter, Tauchaerstr. 6b., Leipzig. [O.M.]
Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
Schmitz, Dr. A., pr. Adr. A. Weyermann Söhne, Leichlingen b. Cöln. [O.M.]
Schmitz, Dr. Hubert J., Prof. Ingham University, Leroy, New-York. [O.M.]
Schmöger, Dr. M., Assist. a. milchwirthschaftl. Institut in Proskau. [O.M.]
Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz. [O.M.]
Schneider, Dr. E. R., Professor a. d. Universität, Berlin, Dorotheenstrasse 46. [O.M.]
Schneider, Dr. W. von, Hofrath, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, St. Petersburg. [O.M.]
Schnell, Dr. A., Burgdorf, Schweiz. [O.M.]
Schnell, F. Wilh., stud. chem., Röderstr. 5, Freiburg i. Br. [O.M.]
Schnitzler, Otto, Solingen. [O.M.]
Schobig, Dr. Eug., Nürnberg, Maxthorgraben 47. [O.M.]
Schöffel, Prof. R., k. k. Bergakademie, Leoben. [A.M.]
Schöller, Caesar, per Adr.: Rud. Schöller, Zürich. [L.M.]
Schöller, Carl, p. Adr.: H. A. Schöller, Düren, Rheinprov. [A.M.]
Schöller, F., Fabrikbesitzer, Opladen. [O.M.]
Schöller, Dr. Rich., Berlin W., Mohrenstr. 37 IV. [O.M.]
Schöllkopf, Aimé, Chemiker, Thann i. Elsass. [O.M.]
Schöllkopf, J. F., Franklinstreet 486, Buffallo, N. Y., U. S. A. [A.M.]
Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie an der landw. Akademie, Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. [O.M.]

Schoop, Paul, Chem. Laborat. d. Polytechn., Zürich. [A.M.]
Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien, Hundtburmstr. 113. [O.M.]
Schotten, Dr. Carl, Assist. a. chem. Univers.-Laborat., Berlin NW., Georgenstr. 34/36. [O.M.]
Schraube, Dr. C., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]
Schrauf, A., Prof. d. Mineralogie, Universität, Wien. [O.M.]
Schreder, Dr. J., Comédiengasse 1, Wien II. [O.M.]
Schreib, Hans, Chemiker d. städt. Control- u. Auskunftestation am landw. Institut, Kiel, Friedrichstr. 20. [O.M.]
Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handelslehranstalt, Chemnitz. [O.M.]
Schreiner, Dr. Lud., Reutlingen (Württemberg). [O.M.]
Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach. [O.M.]
Schreurs, Dr. H. J. H., Roermond. [O.M.]
Schröder, A., Göttingen, Groner Chaussée 6. [O.M.]
Schröder, Dr. H., Director, Carlsruhe, Belfortstr. [O.M.]
Schrohe, Dr. A., Werl, Reg.-Bez. Arnsberg. [O.M.]
Schröter, Leon, Univ.-Laborat., Würzburg. [A.M.]
Schrötter, Hugo, Chemisches Institut, Wien, Wasagasse 9. [O.M.]
Schubert, Stanislaus, Assistent, Brünn, Techn. Hochschule. [O.M.]
Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz. [O.M.]
Schulerud, Ludw., Chem. Univers.-Laborat., Christiania. [O.M.]
Schüller, Alb., stud. chem., Dresden, Chem. Lab. d. Polytechnicums. [O.M.]
Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn. [O.M.]
Schultz, Dr. G., Chem. Institut im Akademiegebäude, Strassburg i. E. [O.M.]
Schultz, Dr. Rich., Höchst a. M., p. Adr.: Farbenwerke. [O.M.]
Schultze, Dr. Hugo, Prof. u. Director der landw. Versuchs-Station, Braunschweig. [O.M.]
Schultze, Dr. W., in Kuffners Brauerei, Döbling b. Wien. [A.M.]
Schulz, Dr. H., Magdeburg. [O.M.]
Schulz, Dr. Henri, Moskau, p. Adr.: Hrn. Jules Schulz. [A.M.]
Schulz, Dr. Hugo, Privatdocent a. d. Pharmacologie, Bonn. [A.M.]
Schulz, Dr. Jul., Braunschweig. [O.M.]
Schulz, Osc., cand. phil., Coritten b. Sternberg i. Meckl. [A.M.]
Schulz, Dr. Rudolf, p. Adr.: Anilinfarbenfabrik von A. Leonhardt, Mühlheim a. Main b. Hanau. [O.M.]
Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
Schulze, E., stud. chem., Poppelsdorf-Bonn, Clemens-Augustst. 25. [A.M.]
Schulze, L., Braunschweig, Polytechnicum. [O.M.]
Schumann, Dr. Otto, Breslau, Museumsplatz 3 II. [O.M.]

Schuncke, Dr. Julius, B. Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen a.R. [O.M.]
Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester. [O.M.]
Schuwirth, E., stud. phil., Berlin NW., Philippstr. 14. [A.M.]
Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre, Groeneburgwal, Amsterdam. [O.M.]
Schwab, Louis, cand. rer. nat., Tübingen, Universität. [A.M.]
Schwalbe, Dr. B., Professor, Georgen-Str. 30/31, NW. Berlin. [O.M.]
Schwanert, Professor H., Greifswald. [O.M.]
Schwanneke, Dr. E., Landsbergerstr. 33, NO. Berlin. [O.M.]
Schwarz, Dr. Alfred, Feuerbach b. Stuttgart. [O.M.]
Schwarz, Dr. H., Professor a. d. techn. Hochschule, Graz, Neuthor 48. [O.M.]
Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern. [O.M.]
Schwebel, Dr. Paul, Strassburg i. E., Metzgerplatz 12. [O.M.]
Schwedes, Carl, Univ.-Laborat., Würzburg. [A.M.]
Schwennicke, Rob., in Firma: Chem. Fabrik, Meuselwitz, S.-A.. [O.M.]
Seelig, E., Heilbronn. [O.M.]
Seidel, G., stud. chem., Leipzig, Nürnbergerstr. 62 I. [O.M.]
Seidel, Max, Fabrik-Director, Worms a. R., Alzaierstr. 18. [O.M.]
Seidler, Dr. P., p. Adr.: Kunheim & Co., Berlin SW., Bergmann-Strasse 29. 30. [O.M.]
Seiffert, Hermann, Halle a. S., Mühlweg 44. [A.M.]
Seippel, Dr. C., Haspelerschulstr. 1, Barmen. [O.M.]
Seligsohn, Dr. M., Jerusalemerstr. 44/45, SW. Berlin. [O.M.]
Sell, Dr. E., Geh. Reg.-Rath, Prof. a. d. Universität, Markthallen A, NW. Berlin. [O.M.]
Semper, Dr. Aug., Rampe Brancaccio 20, Napoli. [O.M.]
Sendtner, Dr. R., Ludwigstr. 2 II, München. [O.M.]
Senff, Oswald, Calbe a. d. Milde (Altmark). [O.M.]
Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein. [O.M.]
Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck. [O.M.]
Serzedello, Carlos, Lissabon, Travessa do Cotorello No. 37. [O.M.]
Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Leipzig, Waisenhaus-Str. 9. [O.M.]
Seubert, Dr. Carl, Chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Seybel, Paul, Liesing bei Wien. [O.M.]
Seyberth, Dr. Herm., Farbenwerke, Höchst a.M. [O.M.]
Shadwell, John, Meadowbank, Melksham, Wilts, England. [O.M.]
Sharpless, Prof. Isaac, Haverford College, Pennsylvania. [A.M.]
Shenstone, Will. Ashwell, Clifton College, Bristol (England). [O.M.]
Siats, Dr. Heinrich, Hildesheim, Bergsteinweg No. 59c. [O.M.]
Sicherer, Dr. J. C. L., Arnheim, Steenstraat 54. [O.M.]
Sieber, Dr. B., Chemiker, Hüningen i. Els. [O.M.]
Sieg, Paul, Berlin W., Schöneberger Ufer 48. [O.M.]

Siegel, Dr. Otto, Apotheker, Charlottenstr. 19, Stuttgart. [O.M.]
Siegert, Dr. O., Darmstadt. [O.M.]
Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart. [O.M.]
Siegwart, Ed., Schweizerhalle bei Basel. [O.M.]
Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94, SW. Berlin. [O.M.]
Siemienski, Johann von, Erlangen, Kammerer-Str. 4. [A.M.]
Siepermann, Otto, Tübingen, Neues chem. Lab. [O.M.]
Siepermann, Dr. W., Höchst a. M., Farbenwerke. [O.M.]
Siermann, Dr. E., Pommerensdorf bei Stettin. [L.M.]
Silber, Dr. Paul, Blaufarbenwerk, Marienberg bei Bensheim. [O.M.]
Silberstein, Heinr., Chem. Laborat. d. Polyt., Dresden. [A.M.]
Silva, R. D., Rue Soufflot 19, Paris. [O.M.]
Simon, Dr. E., Berlin SO., Adalbertstr. 71. [A.M.]
Simon, S. E., Berlin C., Organ. Laborat. d. K. Techn. Hochschule, Klosterstr. 35. [A.M.]
Simpson, W. S., 37 Cawley Road, Victoria Park, London E. [O.M.]
Singer, Dr. Siegmund, Neuthorgasse No. 12, Wien. [A.M.]
Sinner, G., Genf, Univers.-Laborat. [A.M.]
Sintenis, Dr., adr. F. Bayer & Co., Elberfeld. [O.M.]
Sipőcz, Ludwig, Assistent am Laboratorium des Professor Ludwig, K. K. allgem. Krankenhaus, Wien. [O.M.]
Skalweit, Dr., Hannover, Andreasstr. 5. [A.M.]
Skraup, Dr. Zdenko, Assistent am Univers.-Laborat., Wien IX. [O.M.]
Slaughen, H., Pharmacien, 13 rue de l'Université, Liége. [A.M.]
Slawik, Aug., Director, Brüx (Böhmen). [A.M.]
Smith, Dr. Edgar F., Assist. a. Chem. Labor. d. Univ. Philadelphia, Pa. [O.M.]
Smith, Dr. Harry John, 27 Buckingham Terrace, Hillhead, Glasgow. [O.M.]
Smith, Dr. R. Angus, F. R. S., Manchester. [O.M.]
Smith, Watson, Owens College, Manchester (England). [O.M.]
Smith, Dr. W. French, 235 Washington Street, Boston, Mass. [O.M.]
Smyth, Dr. Geo A., U. S. Geolog. Survey, Newport, R. J., U. S. A. [O.M.]
Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland). [O.M.]
Sommaruga, Prof. Dr. E. Frhr. von, Wien IX, Wasagasse 9. [O.M.]
Sonne, Wilh., Chemiker, Darmstadt, Martinstr. 13. [O.M.]
Southworth, M. S., Prof. of Chemistry, Williamstown, Mass., U. S. A. [O.M.]
Specht, C., Fabrikant, Langegasse 31, Prag. [O.M.]
Spica, Prof. Pietro, Lab. chim. dell' Univers., Padua. [A.M.]
Spiegel, Ad., Lab. d. Akad. d. Wissensch., München. [A.M.]
Spiegelberg, Dr. Ludw., Schönebeck a. E. [O.M.]

Spiess, Ernst, Professor der Chemie am Realgymnasium, Nürnberg. [O.M.]
Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N. [O.M.]
Spiller, Will., London EC., 50 Old Broad Street. [O.M.]
Spindler, Dr. H., Director della distelleria di petrolio b. San Giovanni Inçarico (Caserta). [O.M.]
Spitzer, Dr. F. V., Maximilianplatz 12, Wien IX. [O.M.]
Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich. [O.M.]
Spruck, L., cand. chem. Freiburg i. Br., Neue Nussmann-Str. 20. [O.M.]
Squire, Dr. W. S., 87 Acacia Road, Regents Park, NW. London. [A.M.]
Staats, Dr. Georg, Berlin, Karlstr. 24. [O.M.]
Stackmann, Dr. W., Lehrte. [O.M.]
Städel, Dr. W., Professor, Münzgasse, Tübingen. [O.M.]
Stahl, Dr. Carl F., N. W. Fertilizing Co., Union Stock Yards, Chicago, Ills., U. S. A. [O.M.]
Stahlschmidt, Professor, Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
Stallard, George, 40 St. Paul's Churchyard, London EC. [A.M.]
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel. [E.M.]
Stebbins, James H., New-York, 20 East 37th Street. [O.M.]
Steenhuis, Dr. W. J., Hoorn, Nord-Holland. [O.M.]
Steffens, H., Chemiker, Zuckerfabrik Cuny & Co., Bernburg a. Saale. [O.M.]
Steimmig, G., Zuckerfabrik, Eilsleben b. Magdeburg. [O.M.]
Steimmig, Rud., Gross-Bölkau b. Löblau, Reg.-Bez. Danzig. [O.M.]
Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen. [O.M.]
Stein, Gottl., Kattunfabrik, Agathof, Cassel-Bettenhausen. [A.M.]
Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn. [O.M.]
Steinauer, Dr. E., Privat-Docent, Alexanderstr. 66, C. Berlin. [O.M.]
Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]
Steiner, Dr. A., Wien IV, Gumpendorferstr. 3 I. [O.M.]
Steinheil, Alb., p. Adr.: Hrn. F. Helfferich, Wien, Esslinggasse 10. [A.M.]
Steinkauler, Th., Chem. techn. Laborat., Zürich-Fluntern. [A.M.]
Stellwaag, August, München, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule. [O.M.]
Stelzer, Dr. W., Pegau b. Leipzig. [O.M.]
Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesischestr. 31, SO. Berlin. [O.M.]
Stephan, J. Victor, Chemiker in d. Gräfl. Herberstein'schen Zuckerfabrik, Libochowitz (Böhmen). [A.M.]
Sternberg, J., Univ.-Laborat., Genf. [A.M.]
Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Schulstr. 1, Hamburg. [O.M.]
Stillman, John M., University of California, Oakland, Californien. [O.M.]

Stirner, G., München, Landwehrstr. 31 III. [O.M.]
Stockwell, B. M., Royal School of Mines, London. [A.M.]
Stoddard, Prof. J. F., Northampton, Mass., U. S. A. [O.M.]
Stohmann, Professor F., Universität, Leipzig. [O.M.]
Stölzel, Professor C., Polytechnicum, München. [O.M.]
Storck, F., Chemiker, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow. [O.M.]
Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren. [O.M.]
Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg. [O.M.]
Streiff, Jacob, Univers.-Laborat., Genf. [A.M.]
Stricker, Dr. G., Bockenheim b. Frankfurt a. M., Rödelheimerstr. 33. [O.M.]
Strokirk, C. G., Ingenieur, Westerås, Schweden. [O.M.]
Stromeyer, Dr. Aug., Hannover, Annenstr. 2. [O.M.]
Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M. [O.M.]
Struve, Professor Dr. H., Staatsrath, Tiflis. [O.M.]
Stscherbakoff, Alex., Assistent a. chem. Univers.-Laborat., Moskau. [A.M.]
Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska, U. S. A. [O.M.]
Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart. [O.M.]
Stuckenberg, Dr. K., Zuckerfabrik Waghäusel in Baden. [O.M.]
Stünkel, Dr. Carl, Göttingen, Geismarer Chaussee 4 B. [O.M.]
Sturler, A. L. de, p. Adr. Hrn. Dr. C. Asser, Haag, Javastraat 110. [O.M.]
Stüsser, Dr. Th., Stau-Str. 26, Oldenburg. [O.M.]
Stüsser, L., stud. chem., Chem. Univ.-Laborat., Freiburg i. B. [A.M.]
Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn. [O.M.]
Suchsland, R., Swansea (England). [O.M.]
Suckert, Dr. Jul. Care of Henry Gelien, 155 Maiden Lane, New-York. [O.M.]
Suida, Dr. Wilh., Wien, Schlösselgasse 24, Josefstadt. [O.M.]
Sundt, Henrik, stud. chem., Bergen (Norwegen). [A.M.]
Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz). [O.M.]
Svoboda, Alois, Chemiker, Zuckerfabrik Rakowitz (Böhmen). [O.M.]
Swarts, Professor Dr. Th., Universität, Gent. [O.M.]
Swaty, Franz, p. Adr. Hrn. Dr. Th. Schuchardt, Görlitz. [A.M.]
Szymansky, Dr., München, Amalien-Str. 78 III. [O.M.]
Tappeiner, Dr. H., Assistent, München, Sonnenstr. 7. [O.M.]
Tassinari, Dr. Gabriele, Rom, Istituto chimico, Panisperna. [O.M.]
Tatarinoff, Dr. Paul, Paris, Collège de France. [O.M.]
Tate, Dr. G., Aln House, Crowborough, Thunbridge Wells, England. [A.M.]
Tauber, Dr. E., Berlin NW., Schumann-Str. 4. [O.M.]

Tawildarow, Dr. Nicol., Chem. Lab. d. technol. Institut, St. Petersburg. [O.M.]
Taylor, Dr. Arthur J., Assist., University of Pensylvania Philadelphia. [O.M.]
Tcherniak, Dr. J., Paris, 118 Boulevard Maillot-Neuilly. [L.M.]
Tedeschi, Vittorio, Via Spiridione 7, Triest. [O.M.]
Telle, Georg, Apotheker, Leipzig. [O.M.]
Terisse, H. A., Lausanne, Villa Mélèze. [O.M.]
Terne, Dr. Bruno, 1628 South 5th Street, Philadelphia, Pa. [A.M.]
Than, Dr. C. v., Professor, Museumring 4, Pesth. [L.M.]
Thate, Alex., Leipzig, Univers.-Laborat., Liebigstr. 29. [A.M.]
Theodor, Richard, Univers.-Laborat., Königsberg i. Pr. [O.M.]
Thiel, Dr. C. E., Professor der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt. [O.M.]
Thompson, C. M., Cambridge, Trinity College. [O.M.]
Thomsen, Alonzo L., pr. Adr. Thomsen & Muth, Baltimore, U. S. A. [O.M.]
Thomsen, John J., c. o. Thomsen & Much, 14 & 16 German Street, Baltimore, Maryland U. S. A. [O.M.]
Thomson, George C., Glasgow, 77 Hill Street, Garnet Hill. [O.M.]
Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh. [O.M.]
Thorne, Leon. Temple, Würzburg a. M., Elephantengasse 90. [O.M.]
Thörner, Dr. Wilh., Osnabrück, Hasestr. 71. [O.M.]
Thorp, Will., 39 Sondringham Road, Kingsland, London E. [L.M.]
Thümmel, Dr. Martin, Barmen. [O.M.]
Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern). [O.M.]
Tiemann, Dr. Ferd., Privat-Docent, Universitäts-Laborat., Berlin NW., Georgenstr. 34/36. [O.M.]
Tilden, Prof. W. A., 36 Frederick Road, Edgbaston, Birmingham, England. [L.M.]
Tillmanns, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld, Ostallée. [O.M.]
Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen. [O.M.]
Tobias, G., Berlin, Hallescher Thorplatz 1. [O.M.]
Tocigl, Johann, Apotheker, Spalata. [O.M.]
Toepelmann, O. L., Weinligstr. 1, Dresden, Altstadt. [A.M.]
Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der Univers., Göttingen. [O.M.]
Tompkins, Harry K., Royal College of Chemistry, London SW [A.M.]
Toms, J. Woodland, Camden Road, Bubly Place 7, NW. London. [A.M.]
Tönnies, Dr. Paul, Univ.-Laborat., Genf. [O.M.]
Topp, Dr. Hermann, b. Gunter, Schröder & Co., Harburg a. E. [O.M.]
Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau. [O.M.]

Traun, Dr. H., Marienthal bei Wandsbeck i. Holstein. [O.M.]
Treadwell, Dr. F. P., Zürich, Oberstrasse 220. [O.M.]
Treupel, Dr. W., Liebigstr. 37, Frankfurt a. M. [A.M.]
Triebel, R., stud. chem., Königsberg i. Pr., Unterhaberberg 67. [O.M.]
Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt. [O.M.]
Troschke, Dr. H., Berlin N., Invalidenstr. 42-47. [A.M.]
Trümpler, E., Chemiker, Zuckerfabrik Dux b. Teplitz (Böhmen). [O.M.]
Tschermak, Prof. Dr. G., Hofrath, Wien, Mineralog. Inst. d. Univ. [O.M.]
Tuchschmidt, Dr. C., Prof., Ennenda bei Glarus. [O.M.]
Tykociner, Heinr., Tübingen, Hôtel Traube-Post. [O.M.]
Typke, Paul Geo W., 3 Wimpolestr., Cavendish Square, London W. [O.M.]
Uhlemann, Dr.E., Chemiker, Stockum b. Düsseldorf-Derendorf. [O.M.]
Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar, Altenburg. [O.M.]
Ulich, Alexander, Mineralölfabrik v. Ropes & Co., Insel Petrowsky, St. Petersburg. [O.M.]
Ullik, Prof. Dr. Franz, Lehrer a. d. höh. landwirthschaftl. Lehranstalt, Liebwerd bei Tetschen (Böhmen). [O.M.]
Ulrich, F., Chem. Univ.-Laborat, Freiburg i. Br. [A.M.]
Unzeitig, Joh., Thun, Schweiz. [A.M.]
Upmann, Dr. J., Rosenstr. 48, Düsseldorf. [O.M.]
Uppenkamp, Dr. Jul., Nienborg i. W. [O.M.]
Urech, Dr. F., Assist. a. chem. Laborat. d. Polytechnicum, Stuttgart, Keppler-Str. [O.M.]
Urich, Dr. A., c. o. Urich & Son, Trinidad (Brit. West-Indien), Via Southampton. [O.M.]
Valente, Dr. L., Istituto chimico, Via Panisperna, Rom. [O.M.]
Valentin, Basil Wm., Würzburg, Hofbrauhaus. [A.M.]
Valentiner, Dr. Frdr., Barmen, Alléestr. 145. [O.M.]
Velden, Dr. Ad. von den, c. o. Mr. Schoellkopf, 486 Franklin Street, Buffallo, N. Y. [O.M.]
Venable, F. P., p. Adr.: Hrn. P. J. Antweiler, Heerstr. 106, Bonn. [A.M.]
Venzaghi, Pietro, Busso-Arsizio (Lombardia). [A.M.]
Vernoni, Dr. Alfonso, pharmacie Huber, Rue Cherif Pascha, Alexandrien (Egypten). [A.M.]
Vicari, Ed., Chemiker, Agno, Tessin (Schweiz). [A.M.]
Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
Vierthaler, Aug., Professor an der Akademie Triest. [O.M.]
Violette, Charles, Prof. de Chimie, Lille (Dep. du Nord). [O.M.]
Virchow, Dr. C., Berlin W., Blumenthalstr. 16. [A.M.]

Vischer, S., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
Voeller, Dr. Fr., Bonn, Arndtstr. 13. [O.M.]
Voeltzkow, M., Berlin S., Sebastianstr. 76 I. [O.M.]
Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld. [O.M.]
Vogel, Professor A., Jägerstr. 7, München. [O.M.]
Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Steglitzerstr. 21, W. Berlin. [O.M.]
Vogt, G., Chimiste, 14 Rue de Rivoli, Paris. [O.M.]
Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze. [O.M.]
Voigt, Rich., Physical.-chem. Inst. d. Univers., Leipzig. [A.M.]
Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen. [O.M.]
Voit, Dr. C., Professor, Universität, München. [O.M.]
Volhard, Dr. J., Professor, Universität, Erlangen. [O.M.]
Völker, A., Prof., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London. [L.M.]
Völker, Dr. O., Univers.-Assistent, Salmgasse 1, Prag. [O.M.]
Vollmar, Gust., Chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
Vollrath, F., Emmendingen b. Constanz. [O.M.]
Vorbach, Emil, Hüttenmeister der Adalberthütte, Kladno, Böhmen. [O.M.]
Vormbaum, F., per Adr. J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln. [O.M.]
Vortmann, G., Chemiker, Wien V, Franzensgasse 5 II, 10. [O.M.]
Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Altona. [O.M.]
Voswinkel, Hugo, Berlin C., Bauhofstr. 2, I. [A.M.]
Waas, Eugen, cand. chem., Phys.-chem. Instit. d. Hrn. Hofrath Wiedemann, Leipzig. [A.M.]
Wachendorff, Dr. Carl, Biebrich a. R. [O.M.]
Wagner, Frdr., Assistent an den technischen Hochschule, München, Dachauer Str. 10 III lks. [O.M.]
Wagner, Georg, Chem. Laboratorium d. Universität, St. Petersburg. [O.M.]
Wagner, Gust., Schützenstr. 81, Carlsruhe. [O.M.]
Wagner, Henry L., Chemiker, Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat. [A.M.]
Wagner, Julius, Leipzig, Carolinenstr. 208 II r. [O.M.]
Wagner, Dr. Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen. [O.M.]
Wagner, Reinh., cand. phil, Dresdner Str. 20 I, Leipzig. [A.M.]
Wagner, Dr. Rich., p. Adr.: Hrn. A. & E. Albert, Biebrich a. Rh. [O.M.]
Wahl, Dr. Emil, Assistent am Univers.-Laborat., Zürich. [O.M.]
Wahl, Rob., Universität Marburg. [O.M.]

Waite, Charles N., Manchester Mills, Manchester, New Hampshire, U. S. A. [A.M.]
Waldner, Prof. H., Realschule, Wasselnheim i. Els. [A.M.]
Waldstein, Dr. M. E., New-York, Broadway 545. [O.M.]
Waldthausen, Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling b. Cöln. [O.M.]
Walker, J. Friedr., M. A. Sidney College, Cambridge, England. [L.M.]
Wallach, Dr. Otto, Professor, Univ.-Laborat., Bonn. [O.M.]
Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, New York. [O.M.]
Waller, F. G., Chem. Labor. d. polytechn. Schule in Delft. [O.M.]
Wallin, Karl, Assist. a. Univers.-Laborat., Lund (Schweden). [A.M.]
Walter, Johann, Genf, Rue Montblanc 21. [O.M.]
Wanstrat, Dr. R., Marnixkade Q. Q. 7, Amsterdam. [O.M.]
Warder, R. B., Nord Bend, Hamilton Co., Ohio, U. S. A. [O.M.]
Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheke, Hannover. [O.M.
Wartha, Vinc., Professor der Chemie, Budapest. [O.M.]
Wassermann, Dr. Max, No. 8bis Rue de Chateaudun, Paris. [O.M.]
Watróbski, F., Chemiker in Zyrardów bei Ruda Guzowska, Polen via Thorn. [A.M.]
Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool. [O.M.]
Weber, Dr. A., Assistent am chem. Univ-Labor., Zürich. [O.M.]
Websky, Prof. C. F. M., Lützowufer 19^{b}, W. Berlin. [O.M.]
Weddige, Dr. A., Professor am Universitäts-Laboratorium Leipzig. [O.M.]
Weger, Felix, stud. chem., Königsberg i. Pr., Steindamm 61^{a} part. [O.M.]
Wegscheider, Rud., Wien IX, I. Univ.-Lab., Währingerstr. [O.M.]
Weickert, Dr. E., Glauzig b. Anhalt, Zuckerfabrik. [O.M.]
Weidel, Dr. Hugo, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
Weigand, Dr. B., Realschullehrer, Strassburg i. Els. [A.M.]
Weigelt, Dr. Curt, Dir. der landw. Vers.-Station, Rufach, Oberels. [O.M.]
Weil, Fr., Ing., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris. [O.M.]
Weiland, Dr. W., Gröningen bei Halberstadt. [O.M.]
Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln. [O.M.]
Weiler, Rob., Univers.-Laborat., Genf. [A.M.]
Wein, Dr. Ernst, Assistent, Gartenstr. 70, München. [O.M.]
Weinberg, Arthur, München, Chem. Lab. d. techn. Hochschule. [A.M.]
Weinmann, Joh., Chemiker, Basel, p. Adr. J. R. Geigy. [O.M.]
Weirich, Julius, Chemiker bei Aug. Schumann, Dittlenheim bei Strassburg i. E. [O.M.]
Weiske, Dr. H., Docent a. d. Kgl. Akad., Proskau b. Oppeln. [A.M.]
Weiss, G., p. Adr. Hrn. Stadtrath F. Weiss, Berlin SW., Grossbeerenstrasse 12 II. [O.M.]

Weiss, Dr. H., Apotheker, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Weiss, J., Heidenheim, Württemberg. Cattun-Manufactur. [O.M.]
Weiss, Dr. Rudolf, Fabrikdirector, Bauerwitz (Schlesien). [O.M.]
Weith, Dr. W., Professor, Universität, Sonnenbül, Fluntern, Zürich. [O.M.]
Weller, Dr. Albert, Univers.-Apotheker, Heidelberg. [A.M.]
Weltner, Albert, stud. chem., Leipzig, Chem. Univ.-Lab., Liebig-Str. 29. [O.M.]
Wenghöffer, Dr. Ludw., Lehrer am Technicum in Rheydt. [O.M.]
Wenzliczke, Aug., Techn. Hochschule, Brünn (Mähren). [O.M.]
Weppen, Dr. Herm., Apotheker, Blankenburg a. Harz. [O.M.]
Wernekinck, Alex., Berlin SO., Schmidstr. 7. [A.M.]
Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa. [O.M.]
Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien. [O.M.]
Weskott, Friedrich, Briller-Str. 46, Elberfeld. [O.M.]
West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt. [O.M.]
Westphal, O., Hauptmann a. D., Sonderburg bei Flensburg. [O.M.]
Weyl, Dr. Theodor, Docent a. d. Univers., Statione zoologica, Napoli. [O.M.]
Weyl, Dr. W., Genthiner Str. 21, W. Berlin. [O.M.]
Wibel, Dr. Ferd., Hamburg, Domstr. 5. [O.M.]
Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33, NW. Berlin. [O.M.]
Widman, Dr. O., Upsala, Schweden. [O.M.]
Widnmann, Dr. Eduard, Pasing b. München. [O.M.]
Wiebel, Dr. Karl, Prof. d. Chemie a. akadem. Gymnasium, Lindenstr. 33: Hamburg. [O.M.]
Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV. [O.M.]
Wiesinger, Dr. H., Ludwighafen a. R. [O.M.]
Wigman, Dr. L. W. Th., Universitäts-Laboratorium, Leiden. [O.M.]
Wilcock, Edgar, Royal College of Chemistry, London SW. [A.M.]
Wild, Eg., Fluntern, Zürichbergstr. 14, Zürich. [O.M.]
Wilde, de, Professeur de l'école militaire, 42 Rue Travessière, Brüssel. [O.M.]
Wiley, Dr. Harvey W., Prof. a. Agricultural College, Lafayette, Indiania, U. S. A. [O.M.]
Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig. [O.M.]
Wilkens, Dr. Franz, Porz a. R., Kreis Mühlheim, Reg.-Bez. Cöln. [O.M.]
Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 35, NW. Berlin. [O.M.]
Willgerodt, Dr. C., Privat-Docent, Freiburg i. Br. [O.M.]
Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London. [O.M.]

Williams, M. Whitley, 18 Kempsford Gardens, Earls Court, London SW. [A.M.]
Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester. [L.M.]
Williamson, Dr. Al., Prof., F.R.S., University College, London WC. [E.M.]
Willm, Dr. E., chef des travaux chimiques de la faculté de médicine, Boulevard Mont Parnasse 82, Paris. [O.M.]
Wilm, Dr. Theodor, Officiersstr. Haus 16, Quartier 8, St. Petersburg. [O.M.]
Wilm, Victor v., Universitäts-Laboratorium, Leipzig. [O.M.]
Windecker, Dr. L., Kottbuserstr. 14, SO. Berlin. [O.M.]
Wingham, Arthur, Royal College of Chemistry, London SW. [A.M.]
Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, Mähren. [O.M.]
Winkelmann, Paul, stud. chem., Leipzig, Tauchaer-Str. 12. [O.M.]
Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs. [O.M.]
Winther, Dr. A, Wellingore, Grantham, Engl. [L.M.]
Wischin, Dr. G., 1 Albion Terrace, Rochdale Road, Harpurey, Manchester. [O.M.]
Wischnegradsky, Alexis, Chem. Laborat. d. Univ., St. Petersburg. [O.M.]
Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg. [O.M.]
Witt, Dr. Otto N., Chemie-Schule, Mühlhausen i. Els. [O.M.]
Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock. [O.M.]
Wittenstein, Dr. Ed. G., adr. Gustav Wittenstein, Barmen. [O.M.]
Witthaus, Rud. A., Prof., New-York, No. 766, Madison Avenue. [O.M.]
Woge, W., stud. chem., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. Br. [O.M.]
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen. [E.M.]
Wohlwill, Dr. Emil, Hamburg, Rotherbaum 74b. [O.M.]
Wolkenhaar, Dr. Otto, Apotheker, Leer in Ostfriesland. [O.M.]
Wolf, Dr. Alfred, Huddersfield, Yorkshire, 2 Gledholt Road. [O.M.]
Wolf, Dr. N., Genève, Ecole de Chimie. [A.M.]
Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware, U. S. A. [O.M.]
Wolff, Dr. C. E., Chem. Fabrik v. H. Trommsdorff, Erfurt. [O.M.]
Wolff, Dr. Jos., Biebrich a. Rhein. [O.M.]
Wolff, Justus Ph. D., 21 Glendale, Plymouth Street, Albert Park, Broughton, Manchester. [A.M.]
Wolff, L., Chem. Inst. d. Univers., Strassburg i. Els. [O.M.]
Wolff, Dr. Walther, Berlin NW., Hegelplatz 1 II. [O.M.]
Wolff, Willy, Genf, Univers.-Laborat., [A.M.]
Wolffhügel, Dr. Gust., Kaiserl. Regierungs-Rath, Berlin, Karlstr. 41. [O.M.]
Wollner, Robert, Potsdam, Jäger-Allée 11a. [A.M.]

Wollny, Dr. R., Broerstraat 10B, Nymwegen (Holland). [O.M.]
Wolman, St., Frankenthal, Bayr. Pfalz. [O.M.]
Wolters, Dr. W., Kalk bei Cöln. [O.M.]
Wölz, Dr. Adolf, Chem., Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. R. [O.M.]
Woodcock, Reginald Cowdell, London SW., 4 Belgrave Terrace, Stockwell Road. [O.M.]
Wroblewsky, Dr. E., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
Wrubl, J., Assistent a. chem. Laborat. der Hochschule für Bodencultur, Laudonstr. 17, Wien VIII. [O.M.]
Wryght, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W. [O.M.]
Wülfing, Carl, Chemiker, Hoenningen a. Rh. [O.M.]
Wunder, Dr. G., Prof., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule, Chemnitz. [O.M.]
Wunder, Justin, Nürnberg, Fürther Str. 49. [O.M.]
Wundt, Dr. E., Höchst a. M. [O.M.]
Wurster, Dr. C., New-York b. L. Dejonge & Co., 71/73 Duane Street, P. O. B. 2553. [O.M.]
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]
Wüsten, Mich., Berlin NW., Mittelstr. 44 II. [A.M.]
Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann i. E. [O.M.]
Yauman, Th. C., cand. chem., p. Adr.: Dr. Buchner, Giessen. [O.M.]
Zagoumenny, Alex., Assist. a. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch., St. Petersburg. [A.M.]
Zander, A., stud. chem., Königsberg i. Pr., Chem. Univers.-Laborat. [A.M.]
Zanni, Dr. Jos., Prof., Constantinople. [O.M.]
Zarnikow, H., stud. chem., München, Baeyer's Laborat. [O.M.]
Zechel, Emil, Assist., Dresden, Chem. Lab. d. Polytechn. [A.M.]
Zeeden, Dr. A., Apotheker, Berlin N., Weissenburger Str. 26. [A.M.]
Zeitler, Dr. J. N., Stuttgart, Olgastr. 86. [O.M.]
Zickendraht, Dr. Ernst, Moskau, Butirki, Haus Buis. [A.M.]
Ziegesar, Hein., Bar. v., Etgersleben b. Egeln, Reg.-Bez. Magdeburg. [O.M.]
Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M. [O.M.]
Ziegler, Jos., stud. chem., Mittelsee-Str. 7 II, Offenbach a. M. [O.M.]
Zierold, Dr. Georg, Josephshof b. Zechlau in Westpreussen. [O.M.]
Zimmermann, Dr. Clemens, München, Gabelsbergerstr. 3. [O.M.]
Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch-Str. 7, London EC. [L.M.]
Zimmermann, H., Chemiker, Actien-Zuckerfabrik, Rautheim bei Braunschweig. [A.M.]
Zimmermann, Dr. Julius, stud. chem., Berlin NW., Kalkscheunen-Strasse 2 II. [O.M.]

Zimmermann, Robert, cand. chem., Fisibach, Aargau, Schweiz. [O.M.]
Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg. [O.M.]
Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127, S. Berlin. [O.M.]
Zoeller, Dr. Ph., Professor, Chem. Laborat. d. K. K. Hochschule für Bodencultur, Wien. [O.M.]
Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln. [O.M.]
Zorn, Dr. W., Heidelberg, Gaisbergstr. 17. [O.M.]
Zotta, Vict. v., Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag. [O.M.]
Zscheye, Dr. Herrm., Spickendorf b. Niemberg. [O.M.]
Zuber, Lorenz, Schlibowitz via Kolin in Böhmen. [O.M.]
Züblin, Heinr., Zürich, Thalgasse 41. [O.M.]
Züblin, Dr. Julius, pr. Adr. K. Oehler in Offenbach a. M. [O.M.]
Zulkowsky, K., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn. [O.M.]
Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Scharnhorststr. 7, N. Berlin. [O.M.]

Zusammenstellung.

Der Gesellschaft gehören an:

A.	Ehren-Mitglieder		13
B.	Ordentliche Mitglieder	einschliesslich	1793
C.	Ausserordentliche Mitglieder	66 lebenslängl. Mitgl.	301
		Summa	2107

Die HH. Mitglieder werden dringend gebeten, alle geschäftlichen Mittheilungen direct an das Secretariat, Berlin NW., Georgenstr. 34/36 gelangen zu lassen, um Unregelmässigkeiten in der Versendung der „Berichte“ vorzubeugen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45. 46.

Sitzung vom 12. Januar 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest das folgende, von dem Herrn Präsidenten der Gesellschaft eingesandte Schreiben:

Heidelberg, 26. December 1879.

Herrn Dr. F. Tiemann, d. Z. Secretär der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin.

Durch Ihre Zuschrift vom 20. d. M. ist mir die Mittheilung geworden, dass ich in der Generalversammlung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 19. d. M. zum Präsidenten der letzteren für das Jahr 1880 gewählt worden bin. Eine ehrenvollste Anerkennung meiner wissenschaftlichen Bestrebungen ist mir damit zu Theil geworden; im vollsten Maasse weiss ich die Bedeutung dieser Anerkennung zu würdigen. Ich bitte Sie, zugleich mit der Erklärung, dass ich diese Wahl annehme und den demgemäss mir zukommenden Verpflichtungen nach besten Kräften zu entsprechen suchen werde, meinen aufrichtigsten Dank zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen.

Hochachtungsvollst

Hermann Kopp.

Er theilt hierauf die nachstehenden Dankschreiben der zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft erwählten Herren: C. von Marignac in Genf und Henry E. Roscoe in Manchester mit:

Genève, 24. Décembre 1879.

Monsieur Ferd. Tiemann, Sécrétaire de la Société chimique de Berlin.

J'ai l'honneur de vous accuser réception de votre lettre du 20c' par laquelle vous m'annoncez que la Société chimique de Berlin a bien voulu m'appeler au rang de ces membres honoraires.

C'est avec la plus vive gratitude que j'accueille cette haute marque de distinction de la part d'une Société qui s'est élevée si rapidement au degré le plus élevé parmi les institutions vouées au progrès de la science. Je compte dans son sein de bons et anciens amis. Si je dois attribuer

bien plus à leur bienveillant souvenir qu'à mon propre mérite une faveur si enviée, je n'en suis que plus reconnaissant envers eux et envers leurs collégues qui ont bien volu s'associer à ce témoignage d'intérêt.

Veuillez donc, Monsieur, je vous prie, exprimer à la Société chimique de Berlin ma plus sincère reconnaissance, les voeux que je forme pour qu'elle continue à tenir haut le flambeau de la science, et mes regrets de ne pouvoir plus m'associer que dans une bien faible mesure à ses efforts pour les progrès de la chimie.

Agréez, Monsieur, avec mes remerciments, l'assurance de ma considération la plus distinguée.

C. Marignac.

Owens College, Manchester, Dec. 22nd 1879.

Dr. Ferd. Tiemann,

Berlin.

I beg to acknowledge the receipt of yours of Dec. 20th in which you inform me that the German Chemical Society has done me the great honour of electing me an honorary member. Be good enough to inform the Society that I accept with pleasure the post which they have assigned to me, and that I value most highly the great honour which the Society has thus done me.

If in any way I can be of service to the Society or to any of its members it will be my pleasure as well as my duty to perform it.

Thanking you for your letter

I remain, Sir,

your obedient servant

Henry E. Roscoe.

Hr. Tiemann berichtet ferner, dass die Herren: F. Knapp und J. Wislicenus die Wahl zu auswärtigen Vice-Präsidenten und die Herren: H. Caro, E. Fischer, C. Graebe, Peter Griess, Bernh. Hübner, K. Kraut, A. Naumann und W. Weith die Wahl zu auswärtigen Mitgliedern des Vorstandes angenommen haben.

Der Vorsitzende giebt der Gesellschaft Kenntniss von dem nachstehenden Schreiben des General-Postmeisters:

Berlin, W., 31. December 1879.

An den Vorsitzenden der Deutschen chemischen Gesellschaft,

Herrn Professor Dr. A. W. Hofmann

Hochwohlgeboren

hier.

Wie Ew. Hochwohlgeboren aus dem beiliegenden Sitzungsberichte gefälligst entnehmen wollen, ist von einer Anzahl hiesiger und auswärtiger Vertreter und Angehöriger der Wissenschaft und der auf die technische Anwendung der Elektrizität angewiesenen Gewerbszweige die Bil-

dung eines „Elektrotechnischen Vereins" beschlossen worden, welcher sich die Aufgabe gestellt hat, die technische Anwendung der Elektrizität und die Fortbildung ihrer Kenntniss durch Vorträge, Besprechungen und Herausgabe einer Vereins-Zeitschrift zu fördern, und eine dauernde Vereinigung der auf dem Gebiete der Elektrotechnik wissenschaftlich, gewerblich und verwaltend thätigen Kräfte herbeizuführen.

Auf Grund der beiliegenden Satzungen ist der Elektrotechnische Verein am 20. December in's Leben getreten. Bis zur Wahl des Vorstandes, welche in der im Januar 1880 stattfindenden ersten ordentlichen Sitzung erfolgen wird, werden die Geschäfte des Vereins durch einen geschäftsführenden Ausschuss wahrgenommen, welcher aus den Herren: Dr. Werner Siemens, Geheimer Rath Professor Dr. Kirchhoff, Geheimer Ober-Postrath Dr. Fischer und Geheimer Ober-Regierungsrath Streckert besteht. Auf Wunsch der Vereinsmitglieder habe ich einstweilen den Vorsitz im geschäftsführenden Ausschusse übernommen.

Damit der Elektrotechnische Verein eine der wissenschaftlichen Höhe und der industriellen Bedeutung unserer Nation entsprechende Stellung einzunehmen vermag, ist der Anschluss derjenigen Männer in ganz Deutschland dringend erwünscht, deren wissenschaftliche, gewerbliche, amtliche oder sonst gemeinnützige Wirksamkeit mit der technischen Anwendung der Elektrizität im Zusammenhange steht.

Ew. Hochwohlgeboren beehre ich mich ganz ergebenst zu ersuchen, die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft von der Errichtung des Elektrotechnischen Vereins gefälligst in Kenntniss zu setzen und das Interesse derselben für die gemeinnützigen Zwecke des Unternehmens anregen zu wollen.

Eine Anzahl von Druckexemplaren des Sitzungsberichtes und der Vereinssatzungen, sowie von Formularen zu Beitrittserklärungen gestatte ich mir mit dem Ersuchen um gefällige Vertheilung in der Ew. Hochwohlgeboren geeignet erscheinenden Weise ganz ergebenst beizufügen.

Anmeldungen zum Eintritt in den Verein nimmt bis auf Weiteres der Geheime Ober-Postrath Dr. Fischer, Leipzigerstr. No. 15 als Beauftragter des geschäftsführenden Ausschusses, entgegen.

Stephan.

Der Vorsitzende vertheilt die gleichzeitig übersandten Vereinssatzungen und Formulare zu Beitrittserklärungen.

Hr. Tiemann legt ein von dem Comité der allgemeinen deutschen Patent- und Muster-Ausstellung in Frankfurt a. Main an das Secretariat gesandtes Schreiben vor, in welchem die Mitglieder der Gesellschaft zur Betheiligung an dieser im Jahre 1881 stattfindenden Ausstellung aufgefordert werden, und verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Januar 1880.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

John Lethem, Marburg;
R. Triebel, Berlin;
Dr. Justus Wolff, Manchester;
Georg Meyer, Kiel;
J. Sternberg, G. Sinner, Willy Wolff, J. Streiff, Ch. Ris, } Genf, Univ.-Laborat.;
Dr. Herm. Bleibtreu, Elzdorf bei Düren;
Th. Lynton Brigge, London;
H. Zimmermann, Göttingen, Hainholzweg 4;
Dr. M. Arendt, Berlin;
Julius Dehnst, Manchester, Chemical Works from S. Levinstein, Blackley;
George Stallard, London EC;
A. Sheridan Lea, Cambridge, Trinity College.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

F. Roessler, Berlin C, Unterwasserstr. 7, I. (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);
John Castell Evans, Frederick Nettlefold, Edgar Wilcock, Harry K. Tompkins, Christopher C. Graham, L. Gordon Paul, Arthur Wyngham, Franck Hatton, Arthur Linnell, Arnold Philipp, } Royal College of Chemistry, South Kensington Museum, London SW. (durch J. R. Japp und W. K. Hedgkinson);
Lothar Markend, Georg Bangel, Robert Behrend, Rich. Voigt, Dr. Alfr. Kühn, Emil Meyer, Herm. Ebert, Herm. Scharr, } Physikal.-Chem. Institut der Univ. Leipzig (durch A. Keil und W. Schmidt);
H. H. Borel, Zuckerfabrik: Gempol Krep, Soerabaya auf Java (durch D. Cunze und K. Stuckenberg);

A. Lidoff, St. Baranowo, a. d. Moskau-Jaroslaw EB, Türkischrothfärberei von A. Baranoff (durch L. Claisen und O. Wallach);

Dr. Gottlieb Stein, Niederschönweide bei Cöpenick bei Berlin, Wolff's Cattunfabrik (durch O. Wallach und Siegfr. Stein);

Albert Steinheil, Oelfabrik von Leopold Meyer in Warschau (durch A. Böhringer und P. Meyer);

Christian Hess, Berlin, NW., Georgenstr. 34/36 (durch F. Berger und P. Koppe);

Charles W. Dabney, Göttingen, Chem. Univ.-Labor. (durch H. Hübner und J. Post);

A. Plagemann, Bonn, Weberstr. 18, I. (durch O. Wallach und H. Klinger);

Dr. W. S. Squire, London, Acacia Road 37 (durch G. Wyes und A. Klaye);

Dr. P. Ebell, Director d. Hannov. Ultramarinfabrik Linden bei Hannover (durch W. Borchers und P. Hunaeus);

Joh. Siemieński, Amé Pictet, } Bonn, Bischofsgasse 1 (durch R. Anschütz und L. Claisen);

Dr. Carl Gerke, Apotheker in Essen (durch J. Post und P. Jannasch);

Dr. Karl Polstorff, Privatdocent, Göttingen (durch H. Hübner und H. Wichelhaus);

H. Waldner, Prof. a. d. Realschule in Wesslenheim [Elsass] (durch Ad. Kopp und F. Tiemann);

Dr. S. Pick, Director der Ammoniak-Soda-Fabrik Sandbach [Chesire], J. Hawliczek, Chemiker der Ammoniak-Soda-Fabrik Winnigton [near Northwich], } (durch H. Roemer und F. Tiemann);

Heinrich Lange, NW., Dorotheenstr. 62, Alexander Wernekinck, SO., Schmidtstrasse 7, } Berlin (durch S. Gabriel und G. Magatti);

Herm. Seiffert, Halle a./S., Mühlweg No. 44 (durch E. Schmidt und E. Herbst;

Kryloff, Warschau, Chem. Univ.-Laborat. (durch W. Hemilian und J. Boguski);

Prof. Dr. Giorgio Roster in Florenz, 2 Via Colonna (durch Th. Schuchardt und R. Biedermann);

E. Schuwirth, Berlin, NW., Philippstr. 14 (durch S. Gabriel und J. Zimmermann);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Koster, Georgio. Sopra un nuovo acido organico, l'acido litobilico, che si trova nei bezoari orientali insieme all' acido litofellico. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
— Su l'acido litofellico e sopra alcuni litofellati. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
— Nuovo metodo per determinare il punto di fusione dei corpi organici. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Winkler, Clemenz. Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase. II. Abthlg. Quantitative Analyse. 2. (Schluss-) Lieferung. Freiberg 1879. (Vom Verf.)
Kunkel, A. Ueber Wärmetönung bei den Fermentationen. Bonn 1879. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Polytechnisches Notizblatt von R. Büttger. Jahrg. 34, No. 23 und 24. (Vom Herausgeber.)
Chemiker-Kalender auf das Jahr 1880. Zweiter Theil. Technisch-chemisches Jahrbuch, herausgegeben von Rud. Biedermann. I. Jahrg. Berlin 1880. (Vom Verleger.)
Gabba, Luigi. Trattato di analisi chimica generale ed applicata. Parte prima: Ricerche chimiche generali qualitative e quantitative. Milano 1880. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Januar 1880.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, Bernh. Hübner, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Sarnow, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Der Schriftführer verliest das nachstehende Schreiben, welches das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hr. Ad. Wurtz in Paris mit dem Ersuchen an den Vorstand gerichtet hat, dasselbe zur Kenntniss der deutschen Fachgenossen zu bringen:

Paris, 29. December 1879.

Ende September dieses Jahres habe ich an den Uebersetzer meines kleinen, als ein Theil der internationalen, wissenschaftlichen Bibliothek erschienenen Werkes: „Ueber die atomistische Theorie", Hrn. C. Siebert in Wiesbaden, eine Vorrede geschickt, welche ich beabsichtige, auch an der Spitze der zweiten französischen Auflage der genannten Monographie abdrucken zu lassen.

Dieser Vorrede entnehme ich die folgenden Stellen:

„Der Autor hat Informationen in grosser Anzahl aus den Werken des Hrn. Hermann Kopp geschöpft, welcher unter Auslassung nur der eigenen Untersuchungen mit Sachkenntniss und Unparteilichkeit die Bedeutung so vieler älterer und neuerer Arbeiten erläutert hat."

„Die einzige Aenderung, welche in der neuen Auflage vorgenommen ist, betrieht sich auf das Capitel über die historische Entwickelung des

Begriffs der Werthigkeit der Elemente. Auf Seite 198 der französischen Ausgabe wird Hr. Frankland als der erste bezeichnet, welcher den Begriff des Sättigungsvermögens der elementaren Atome aufgestellt hat. Der Autor hat geglaubt, hinzufügen zu sollen, dass dieser Begriff, welcher aus der Theorie des Sättigungsvermögens der Radicale hervorgegangen ist, bereits den Keim des Begriffs der Atomwerthigkeit enthielt".

An Stelle der dem Uebersetzer zugesandten Vorrede, habe ich an der Spitze der deutschen Ausgabe meines Buches eine Mittheilung des Hrn. J. Rosenthal gefunden. Derselbe benachrichtigt darin den Leser, dass, um den Arbeiten des Hrn. Lothar Meyer gerecht zu werden, er geglaubt habe, auf den Seiten 149 und 172 der deutschen Ausgabe zwei Stellen meines Werkes abändern zu sollen. Nach meiner Ansicht hätte er davon Abstand nehmen können, den von mir niedergeschriebenen Text abzuändern, ohne mich vorher zu benachrichtigen.

Was die zu Gunsten des Hrn. Lothar Meyer erhobene Reclamation anlangt, so erscheint mir dieselbe nicht wohl begründet.

In der Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. Supplementband VII, 354), welche dieser ausgezeichnete Chemiker im Jahre 1870 veröffentlicht hat, citirt er selbst Hrn. Mendelejeff als denjenigen, welchem zuerst (Zeitschrift für Chemie, Jahrg. 1869, XII, 405) der Gedanke gekommen sei, die Elemente nach ihren ansteigenden Atomgewichten zu ordnen, und sie in zwei Arten von Reihen zu sondern, von denen die eine die Elemente von analogen Eigenschaften, die andere aber die Elemente von einander nahestehenden Atomgewichten und allmählich sich ändernden Eigenschaften enthält. Dieser Gedanke gehört mithin Mendelejeff an; Hr. Lothar Meyer aber hat, wie dies von mir auf Seite 118 der französischen Ausgabe meines Buches auch hervorgehoben worden ist, für die Entwickelung der Mendelejeff'schen Regel wichtige Momente hinzugefügt. Was das Buch des Hrn. Lothar Meyer anbetrifft, so habe ich desselben auf Seite 121 meiner Monographie in folgender Weise gedacht: „Bezüglich der weiteren Entwickelung (dieser Regelmässigkeiten) wird auf das ausgezeichnete Werk des Hrn. Lothar Meyer verwiesen."

Ich schätze die Arbeiten und das Talent dieses Chemikers sehr, aber ich gestehe offen, dass ich den Zweck und die Tragweite der zu seinen Gunsten erhobenen Reclamation nicht verstehe.

Genehmigen Sie u. s. f.

gez. Ad. Wurtz.

2) Zum Redacteur wird Hr. H. Wichelhaus, als Mitglieder der Publications-Commission werden die HHrn. C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedererwählt.

3) Die Honorare für die Redaction und für die Gehülfen des Schatzmeisters und Secretariats werden wie im Vorjahre bewilligt.

4) Es wird eine aus den HHrn. E. Baumann, A. W. Hofmann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission ernannt, welche einige auf die Redaction der Berichte bezügliche Angelegenheiten berathen und das Ergebniss ihrer Berathungen dem Vorstande baldmöglichst mittheilen soll.

5) Es wird beschlossen, aus den im Protocoll der General-Versammlung vom 19. December 1879 entwickelten Gründen in der ordentlichen General-Versammlung des Jahres 1880 den nachstehenden Antrag auf Aenderung der Statuten zu stellen:

In § 6 der Statuten al. 1—3, welche lauten: „Der Beitrag ist für die ordentlichen und ausserordentlichen Mitglieder 15 ℳ. Die in Berlin wohnenden Mitglieder zahlen ausserdem einen jährlichen Beitrag von 5 ℳ", statt 15 ℳ 20 ℳ zu setzen,

in al. 10 und 11 desselben Paragraphen, welche lauten: „Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 200 ℳ zahlen, sind von der Zahlung des allgemeinen jährlichen Beitrages befreit", das Wort „allgemeinen" zu unterdrücken und 200 ℳ durch 300 ℳ zu ersetzen, und

al. 12 und 13 desselben Paragraphen, welche lauten: „Eine weitere Zahlung von 100 ℳ befreit auch von den localen Beiträgen", fortzulassen.

6) Um den in die Berichte sich einschleichenden Druckfehlern von vornherein nach Kräften entgegenzuarbeiten und um das Setzen zu erleichtern, wird beschlossen, auf dem Umschlage der Berichte eine Aufforderung abdrucken zu lassen, der Redaction möglichst nur sauber und auf einer Seite beschriebene Manuscripte zuzustellen.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. — Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

1. A. W. Hofmann: Ueber eine Reihe aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXV; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft einige Versuche über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Phenylsenföl mitgetheilt,[1]) welche zur Darstellung des von Sell und Zierold entdeckten Isocyanphenylchlorids unternommen, zur Entdeckung einer constant bei 248° siedenden, neuen Ver-

[1]) Hofmann, diese Berichte, XII, 1126.

bindung geführt hatten. Diese Verbindung hatte sich durch die Analyse als ein einfach chlorirtes Senföl,

$$C_7 H_4 Cl NS,$$

erwiesen und ich habe sie daher mit dem Namen Chlorphenylsenföl oder schlechtweg Chlorsenföl bezeichnet.

Das Chloratom in diesem Körper ist — wie ich gleichfalls bereits angedeutet habe — in hohem Grade beweglich. Durch geeignete Behandlung kann dasselbe gegen die Hydroxyl-, die Amid- und die Anilidgruppe ausgetauscht werden, indem gut charakterisirte krystallinische Verbindungen,

$C_7 H_4 (OH) NS$, $C_7 H_4 (NH_2) NS$ und $C_7 H_4 (NH C_6 H_5) NS$,

entstehen.

Während der letzten Monate habe ich die Untersuchung dieses eigenthümlichen Körpers wieder aufgenommen, um seine Natur näher aufzuklären.

Ich will zunächst einige weitere Erfahrungen mittheilen, welche über die schon früher beobachteten Verbindungen gesammelt wurden.

Chlorsenföl. Was in erster Linie die Darstellung des chlorirten Senföls anlangt, so habe ich dieselbe auf anderen Wegen als dem bisherigen versucht. Ein langsamer Chlorstrom wurde in eine stark abgekühlte Chloroformlösung von Phenylsenföl geleitet und das Einleiten lange vor der Sättigung unterbrochen; es hatte sich nur das von Sell und Zierold entdeckte Isocyanphenylchlorid gebildet. Chlorschwefel wirkt bei erhöhter Temperatur unter Druck auf Phenylsenföl ein, allein es wurden im besten Falle nur Spuren der gesuchten Verbindung erzeugt. Ich musste also zu der Behandlung des Phenylsenföls mit Phosphorpentachlorid zurückkehren. Die beste, immerhin nicht grosse Ausbeute, etwa 18 pCt. der theoretischen, wurde erhalten, wenn man 1 Mol. Senföl mit 1 Mol. Pentachlorid auf 160° erhitzte. Der in den Röhren wirkende Druck scheint nicht besonders hoch zu sein; es ist keine einzige Röhre gesprungen, obwohl die Beschickung einzelner Röhren bis zu 115 g der Mischung betrug.

Das chlorirte Senföl wurde früher als eine wasserhelle Flüssigkeit beschrieben; während der kalten Wintertage ist es krystallinisch erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 24°; einmal verflüssigt, wird es nur sehr langsam wieder fest.

Zur Vervollständigung der Analyse ist seitdem auch noch die Dampfdichtebestimmung, und zwar im Anilindampf ausgeführt worden; sie ergab 82.4; die Theorie verlangt $\frac{169.5}{2} = 84.75$.

Die Neigung der chlorirten Verbindung, Salze zu bilden, und die geringe Beständigkeit dieser Salze ist schon früher bei der Beschreibung des salzsauren Salzes erwähnt worden. Mit concentrirter

Schwefelsäure und Salpetersäure bildet sie ebenfalls krystallinische Salze. Die concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid gut krystallisirende Doppelsalze, die aber vom Wasser sofort unter Abscheidung von Chlorsenföl wieder zersetzt werden.

Chlornitrosenföl. Das Chlorsenföl lässt sich leicht nitriren. Versetzt man die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure, so wird ein einfacher Nitrokörper gebildet, ohne dass das Chlor eliminirt wird. Durch Wasser wird er aus der sauren Lösung gefällt; er lässt sich leicht reinigen, da er in heissem Alkohol reichlich, in kaltem sehr wenig löslich ist. Das Chlornitrosenföl bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, welche bei 192° schmelzen; es hat keine basischen Eigenschaften mehr. Der Formel

$$C_7 H_3 Cl NO_2 NS$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_7	84	39.16	38.76
H_3	3	1.40	1.71
N_2	28	13.05	—
S	32	14.92	—
Cl	35.5	16.55	16.44
O_2	32	14.92	—
	214.5	100.00	—

Von rauchender Schwefelsäure wird das Chlorsenföl gleichfalls angegriffen; es entstehen zwei Producte, ein unlösliches krystallinisches, und ein lösliches, offenbar eine Sulfosäure. Sie sind nicht näher untersucht worden.

Oxyphenylsenföl. Es wird am bequemsten durch Kochen des Rohproductes der Reaction mit Alkohol gewonnen. Man kann es auch — aber nur schwieriger — durch die Einwirkung des Wassers auf Chlorsenföl erhalten. Chlorsenföl kann mit Wasser auf 180° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Ueber 200° erhitzt, verwandelt es sich zum Theil in Oxysenföl; es werden aber gleichzeitig andere Producte gebildet. Neben einer braunen nicht fassbaren Materie entstehen Anilin, Salzsäure, Kohlensäure und Schwefel,

$$C_7 H_4 ClNS + 2H_2O = C_6 H_7 N + HCl + CO_2 + S.$$

Es tritt aber gleichzeitig stets etwas Schwefelwasserstoff auf, so dass man es offenbar mit einer complexen Reaction zu thun hat.

In meiner früheren Abhandlung ist angegeben, dass diese phenolartige Verbindung in Ammoniak unlöslich sei. Neuere Versuche haben gezeigt, dass sie sich in viel Ammoniak löst. Die Lösung giebt auf Zusatz von Säure einen spärlichen Niederschlag von krystallisirtem Oxysenföl.

Aethyloxysenföl. Löst man Natrium in absolutem Alkohol auf und setzt soviel Chlorsenföl hinzu, dass 1 Chloratom auf 1 Natrium-

atom kommt, so hat sich, wenn man die Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht hat, alles Chlor in der Form von Kochsalz ausgeschieden. Die von demselben abfiltrirte alkoholische Lösung enthält den Aethyläther des Oxysenföls. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt derselbe als ein Oel von angenehmem aromatischem Geruch zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 25°. Das Aethyloxysenföl besitzt schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in concentrirter Salzsäure; aus der Lösung fällen Platinchlorid und Goldchlorid Salze, welche in sehr schönen Prismen krystallisiren. Durch die Analyse eines solchen Platindoppelsalzes wurde die Zusammensetzung des Körpers, die sich übrigens schon aus seiner Bildungsweise ergiebt, festgestellt. Der Formel

$$2[C_7H_4(OC_2H_5)NS, HCl]PtCl_4$$

entsprechen 25.58 pCt. Platin. Der Versuch ergab 25.50 pCt.

Die einfachen wie die Doppelsalze des Aethyloxysenföls sind ebenso unbeständig wie die entsprechenden Verbindungen des Chlorsenföls. Auch der Aether selbst zeigt nur geringe Stabilität. Man kann ihn zwar ohne Zersetzung mit Natronlauge zum Sieden erhitzen, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird er aber unter Entwicklung von Chloräthyl in Oxysenföl verwandelt.

Acetyloxysenföl wird erhalten, wenn Oxysenföl einige Stunden lang mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt wird. Setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches bald erstarrt und nur aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht, um völlig rein zu sein. Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen, aus heisser Essigsäure in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 60°. Das Acetoxysenföl hat keine basischen Eigenschaften mehr. Durch Kochen mit Alkalien spaltet es sich in Essigsäure und Oxysenföl. Die aus der Darstellungsweise sich ergebende Zusammensetzung

$$C_7H_4(OC_2H_3O)NS$$

wurde durch die Analyse bestätigt.

	Theorie		Versuch
C_9	108	55.96	55.87
H_7	7	3.63	3.82
N	14	7.25	—
S	32	16.58	—
O_2	32	16.58	—
	193	100.00.	

Amidosenföl. Die Darstellung ist schon früher angegeben worden. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser werden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, welche bei 129° schmelzen; durch langsamen Zusatz von Wasser lassen sich etwas besser ausgebildete

Krystalle gewinnen. Ganz gut krystallisirt die Verbindung aus Schwefelkohlenstoff. Sie kann ohne Zersetzung destillirt werden; auch gegen Agentien ist sie sehr beständig; sie lässt sich mit Säuren oder Alkalien ohne Veränderung kochen. Das Amidosenföl ist eine schwache Base, die sich nur in concentrirten Säuren löst; sie ist indessen doch noch stärker als das Chlorsenföl, wenigstens werden weder das Platin-, noch das Goldsalz durch Wasser zersetzt. Diese Salze fallen auf Zusatz von Platinchlorid und Goldchlorid zu der salzsauren Lösung krystallinisch aus. Das Goldsalz wird in besonders schönen Krystallen erhalten. Das bei 100° getrocknete Amidosenföl enthält

$$C_7 H_4 (N H_2) NS.$$

	Theorie		Versuch
C_7	84	56.00	55.76
H_6	6	4.00	4.14
N_2	28	18.67	—
S	32	21.33	—
	150.	100.00.	

Das *in vacuo* getrocknete Platinsalz hat die Formel:

$$2[C_7 H_4 (N H_2) NS, HCl] Pt Cl_4.$$

Die Theorie verlangt 27.69 pCt. Platin; gefunden wurden 27.49 pCt.

Anilidosenföl. Darstellung und Eigenschaften sind schon früher angegeben worden. Ich will nur noch nachträglich bemerken, dass der Schmelzpunkt der oft umkrystallisirten Verbindung zu 159° (statt 157° wie früher angegeben ward), gefunden wurde. Auch das Anilidosenföl lässt sich unzersetzt destilliren und wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. Die bei 100° getrocknete Base enthält:

$$C_7 H_4 (N H C_6 H_5) NS,$$

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	69.03	68.83	68.89
H_{10}	10	4.42	5.01	4.71
N_2	28	12.39	—	—
S	32	14.16	—	—
	226	100.00.		

Das bei 100° getrocknete Platinsalz enthält

$$2 [C_7 H_4 (N H C_6 H_5) NS, HCl] Pt Cl_4.$$

Die Theorie verlangt 22.80 pCt. Platin; gefunden wurden 22.52 pCt.

Auch in dem oben beschriebenen Chlornitrosenföl kann das mobile Chloratom noch leicht durch die phenylirte Amidogruppe ersetzt werden. Erhitzt man das Chlornitroproduct mit Anilin, so bildet sich das salzsaure Salz dieser Base und eine in gelben, bei 247° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche noch schwach-

basische Eigenschaften besitzt. Sie ist in Salzsäure löslich und wird durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. Die Verbindung bildet ein in schwerlöslichen Nadeln krystallisirendes Platinsalz.

Die im Vorstehenden verzeichneten Ergebnisse zeigen unzweideutig — und ich habe auf diese Thatsache in meiner früheren Mittheilung bereits hingewiesen — dass das Phenylsenföl mit der Aufnahme eines Chloratoms an Stelle des Wasserstoffs die fundamentalen Eigenschaften eines Senföls vollständig eingebüsst hat. Die chlorirte Verbindung fixirt keine Amine mehr um Harnstoffe zu bilden, auch tauscht sie selbst unter dem Einflusse der kräftigsten Agentien ihren Schwefel gegen Sauerstoff nicht aus. Mit Wasser oder Salzsäure endlich unter Druck erhitzt, spaltet sie sich nicht mehr, wie dies die normalen Senföle thun, in Amin und Kohlenoxysulfid oder Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Offenbar lag hier kein einfaches Substitutionsproduct des Phenylsenföls vor.

Ich habe bereits früher betont, dass das von Sima Losanitsch[1]) im hiesigen Laboratorium aus dem starren Parachloranilin dargestellte bei 64° schmelzende, mit dem durch Phosphorpentachlorid entstehenden isomere Chlorsenföl ein ganz anderes, und zwar demjenigen des normalen Senföls vollkommen analoges Verhalten zeigt. Es war nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass sich die aus dem Phenylsenföl sich ableitende Verbindung mit einem der Senföle identisch erweisen würde, welche dem Meta- und Orthochloranilin entsprechen. Es schien gleichwohl wünschenswerth, diese Frage durch den Versuch zu entscheiden. Die genannten Senföle sind bis jetzt nicht dargestellt worden. Durch ein glückliches Zusammentreffen war ich im Stande, diese Lücke auszufüllen. Hr. Dr. Wilh. Will, welcher sich mit den drei isomeren Nitrochlorbenzolen beschäftigt, hatte die Güte, mir Proben dieser Substanzen zur Verfügung zu stellen, welche Hr. Dr. Paul Meyer in die entsprechenden chlorirten Aniline, Harnstoffe und Senföle verwandelt hat. Ich will die Einzelnheiten dieser Versuche bei einer andern Gelegenheit veröffentlichen und hier nur die Endresultate mittheilen.

Parachloranilin vom Schmelzpunkt 70° und vom Siedepunkt 230° aus Chloracetanilid dargestellt, liefert mit Schwefelkohlenstoff einen Harnstoff vom Schmelzpunkt 168° und ein starres Senföl vom Schmelzpunkt 44.5° und vom Siedepunkt 249 — 250°. Losanitsch hatte den Schmelzpunkt zu 40° angegeben, Beilstein und Kurbatow[2]) hatten ihn bei 45—47° beobachtet.

Metachloranilin vom Siedepunkt 230°, aus dem bei 46° schmelzenden Chlornitrobenzol gewonnen, giebt einen Harnstoff vom Schmelz-

---

[1]) Losanitsch, diese Berichte V, 146.
[2]) Beilstein und Kurbatow, Ann. Chem. CLXXVI, 47.

punkt 121—122°, welcher bei der Destillation mit Phosphorsäure in ein flüssiges Senföl vom Siedepunkt 249—250° übergeht.

Endlich verwandelt sich Orthochloranilin vom Siedepunkt 208°, aus dem flüssigen (Ortho-) Chlornitrobenzol dargestellt, bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in einen Harnstoff vom Schmelzpunkt 145—146°, welcher mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, ein starres Senföl vom Schmelzpunkt 44—45° und vom Siedepunkt 249 bis 250° liefert. Die Senföle des Para- und Orthochloranilins zeigen also ganz dieselben Eigenschaften, und man könnte sie für identisch halten, wenn die ihnen entsprechenden Harnstoffe keine so verschiedenen Schmelzpunkte (168 und 145°) zeigten.

Die aus den drei Chloranilinen mit Hülfe des Schwefelkohlenstoffs dargestellten drei Senföle verhalten sich also — und dies ist das Ergebniss, welches für die vorliegende Untersuchung allein von Interesse ist — genau wie das normale Phenylsenföl selbst. Keines der chlorirten Phenylsenföle enthält ein mobiles Chloratom, sodass die schon an und für sich nur wenig wahrscheinliche Vermuthung, es könne eine dieser Verbindungen mit dem Körper, um dessen Untersuchung es sich handelt, identisch sein, vollständig beseitigt ist.

Dem Phenylsenföl isomere Base. Da die beschriebenen Versuche keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution des mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorsenföls geliefert hatten, so schien es wünschenswerth, das Chlor in dieser Verbindung wieder gegen Wasserstoff auszutauschen. Dies gelingt einfach durch Behandlung der Lösung des Chlorsenföls in concentrirter Salzsäure mit metallischem Zinn. Zur Vermeidung einer zu heftigen Reaction wird die Lösung während der Einwirkung des Zinns zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Nach Verlauf einiger Stunden giesst man Wasser auf, filtrirt von unlöslichen Zinnverbindungen ab, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und schüttelt die Flüssigkeit, nach Zerlegung des Chlorhydrats durch Alkali, mit Aether aus. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt das Reductionsproduct in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit zurück. Diese Flüssigkeit, obwohl keine alkalische Reaction besitzend, ist eine gut ausgesprochene Base, welche sich sowohl in concentrirten als verdünnten Säuren löst. Die Lösungen trüben sich aber auf Zusatz von sehr viel Wasser, auch lässt sich der salzsauren Lösung ein Theil der Base durch Aether entziehen. Aus diesem Grunde liefert auch die Reduction des Chlorsenföls mit Zinn eine schlechte Ausbeute, insofern bei der Wasserstoffentwicklung und bei der Ausfällung des Metalles von dem durch die Flüssigkeit streichenden Schwefelwasserstoff trotz der Gegenwart der Säure erhebliche Mengen von Base verflüchtigt werden. Daher wird die Entchlorung weit besser durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewerkstelligt. Man digerirt in geschlossenem Rohre einige Stunden bei 100° und

erhält die theoretische Ausbeute, wenn man das Reactionsproduct mit Alkali übersättigt und die Base im Wasserdampfstrom überdestillirt. Wendet man sehr starke Jodwasserstoffsäure an, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaction, die Flüssigkeit geräth ins Sieden, und enthält nun das jodwasserstoffsaure Salz der entchlorten Base.

Die neue Base ist schwerer wie Wasser, in dem sie kaum löslich ist. In Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Sie hat einen brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, welcher entfernt an den der flüchtigen Pflanzenbasen sowie der Pyridinbasen erinnert. Sie siedet constant bei 230° und destillirt ohne Zersetzung. Beim Vermischen mit concentrirten Säuren entstehen alsbald krystallinische Salze. Die salzsaure Lösung liefert mit den Chloriden des Platins, Golds, Zinns und Quecksilbers schwerlösliche, sehr gut krystallisirte Doppelsalze. Das Platinsalz bildet wohl ausgebildete rhombische Tafeln oder Nadeln. Die neue Base hat, wie dies nach der Darstellungsweise nicht anders erwartet werden konnte, die Zusammensetzung

$$C_7 H_5 N S.$$

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie		Versuch	
C_7	84	62.22	61.89	—
H_5	5	3.70	3.67	—
N	14	10.38	—	—
S	32	23.70	—	23.10
	135	100.00		

Die obenerwähnte Platinverbindung enthält

$$2\,[C_7 H_5 N S, H Cl]\, Pt Cl_4$$

	Theorie.		Versuch.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{14}	168	24.63	25.15	—	—	—	—	—	—
H_{12}	12	1.76	2.19	—	—	—	—	—	—
S_2	64	9.39	—	9.71	—	—	—	—	—
N_2	28	4.11	—	—	—	—	—	—	—
Cl_6	213	31.32	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197	28.89	—	—	28.68	28.70	28.64	29.06	28.92
	682	100.00.							

Für die Analysen I—IV war das Platinsalz aus mit Zinn dargestellter Base bereitet worden, für Analyse V aus mit Jodwasserstoffsäure gewonnener. Der Ursprung der für Analysen VI und VII verwendeten Base wird weiter unten angegeben werden.

Das Goldsalz hat die Formel

$$C_7 H_5 N S, H Cl, Au Cl_3.$$

Die Theorie verlangt 41.37 pCt. Gold; gefunden wurden 41.37 pCt.

Die neue Base ist also dem Phenylsenföl und dem Phenylsulfocyanat isomer; die Siedepunkte liegen nicht erheblich auseinander: Sulfocyanat 231°, Phenylsenföl 222°, neue Base 230°. Allein auch bei der oberflächlichsten Vergleichung können die genannten Substanzen nicht verwechselt werden. Schon ihr Geruch ist ganz und gar verschieden. Was das chemische Verhalten des neuen Körpers anlangt, so mag noch bemerkt werden, dass sich der Schwefel, der im Phenylsenföl so leicht eliminirt werden kann, in dem isomeren Körper selbst durch Alkali und Blei nicht nachweisen lässt. Auch durch Erhitzen mit frischreducirtem, metallischem Kupfer auf 250° wird die Verbindung nicht angegriffen. Mit Brom vereinigt sich die Base zu einem krystallinischen Additionsproduct. Ebenso mit Jodmethyl. Die Jodmethylverbindung wird mit Leichtigkeit durch kurze Digestion bei 100° erhalten. Sie krystallisirt in schönen, bei 210° schmelzenden Nadeln, welche in Wasser, besonders warmem, leicht löslich sind. In kaltem Alkohol sind sie schwer löslich; aus heissem lassen sie sich sehr gut umkrystallisiren. Die Verbindung enthält

$$C_7 H_5 N S, C H_3 I.$$

Dieser Formel entsprechen 45.84 pCt. Jod und 11.55 pCt. Schwefel; gefunden wurden 45.13 pCt. Jod und 11.29 pCt. Schwefel. Das Additionsproduct tauscht sein Jod gegen Säuregruppen aus, allein durch Silberoxyd wird keine alkalische Ammoniumbase erhalten.

Mit Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohre einige Stunden lang auf 160° erhitzt, verwandelt sich die chlorfreie Base wieder in das Chlorsenföl zurück, aus dem sie gewonnen worden war. Wendet man statt des Phosphorpentachlorids Phosphorpentabromid an, so erfolgt ebenfalls eine Reaction, es entsteht eine bromhaltige Base, welche offenbar dem Chlorphenylsenföl in ihrer Zusammensetzung correspondirt.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch einer eigenthümlichen Ueberführung dieses letzteren in die neue Base erwähnen. Versetzt man Chlorsenföl bei Gegenwart von Wasser mit Triaethylphosphin, so erfolgt eine explosionsartige Reaction und die Lösung enthält nunmehr die neue Base:

$$C_7 H_4 ClNS + C_6 H_{15} P + H_2 O = C_7 H_5 NS + C_6 H_{15} PO + HCl.$$

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen gestatten trotz ihrer Mannichfaltigkeit keinen näheren Einblick in die Structur des isomeren Senföls und der Chlorverbindung, aus der es entsteht, sowie der übrigen in diese Reihe gehörenden Körper. Dieser wurde erst durch Versuche gewonnen, welche mit der Frage, um die es sich handelt, zunächst nur in losem Zusammenhange zu stehen schienen.

Phenyl-phenylsenföl. Die eigenthümliche Wirkung des Phosphorpentachlorids auf das Phenylsenföl ist Veranlassung gewesen, das Verhalten des Senföls auch gegen andere Chloride zu prüfen. Unter andern wurde das Verhalten desselben zum Benzoylchlorid untersucht. Bei niedriger Temperatur findet keine Wirkung statt, bei sehr hohen Temperaturen aber, zwischen 250 und 300° erfolgt eine sehr complexe Reaction, es entsteht eine unerquickliche Harzmasse, aus der sich aber durch heisse Salzsäure in kleiner Menge eine neue Substanz ausziehen lässt, welche auf Zusatz von Wasser zu der Lösung in feinen, gelblichweissen Krystallen ausfällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man diesen Körper in langen Nadeln von grosser Schönheit und eigenthümlichem Geruch nach Rosen und Geranien. Die Analyse führte zu einer Formel, welche denselben in enge Beziehung zu dem neuen Chlorsenföl und seinen Derivaten bringt. Die Formel

$$C_{13}H_9NS = C_7H_4(C_6H_5)NS$$

lässt ihn nämlich als ein phenylirtes Phenylsenföl erscheinen. 1 Mol. Phenylsenföl und 1 Mol. Benzoylchlorid enthalten die Elemente von 1 Mol. des neuen Körpers und 1 Mol. des hypothetischen Ameisensäurechlorids

$$C_7H_5NS + C_7H_5OCl = C_{13}H_9NS + CHOCl.$$

Unter dem Einflusse der Spaltungsproducte des letzteren scheint eine erhebliche Menge Senföl tiefergreifende Umbildungen zu erleiden. Da sich die neue merkwürdige Substanz auf dem angedeuteten Wege nur in äusserst geringer Menge aus dem Phenylsenföl gewinnen lässt, so wurden mehrfache Versuche angestellt, um eine einfachere Darstellungsmethode zu ermitteln. Bei dieser Gelegenheit wurde nun die einfache Reaction aufgefunden, welche ich der Gesellschaft noch am Schlusse des vergangenen Jahres mitgetheilt habe [1]). In der That ist der durch die Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid entstehende Körper nichts anderes als die ursprünglich durch Behandlung von Phenylsenföl mit Benzoylchlorid gebildete Materie. Die Möglichkeit, diese Substanz in grosser Menge darzustellen — im Laufe von ein Paar Tagen gelang es, mehr als ein halbes Pfund zu gewinnen —, gestattete nun alsbald ein eingehendes Studium derselben, welches auch schnell zu einer ganz bestimmten Ansicht über ihre Constitution führte. In der oben citirten Mittheilung habe ich gezeigt, dass sich diese im Uebrigen äusserst stabile Verbindung beim Schmelzen mit Alkalien in Benzoësäure und Amidophenylmercaptan zerlegt, und dass letzteres mit Leichtigkeit durch Benzoylchlorid in die schön krystallisirende Verbindung zurückgeführt werden kann, welche ich demgemäss als Benzenylamidophenylmercaptan, als

[1]) Hofmann, diese Berichte XII, 2359.



anzusprechen berechtigt war.

Methenylamidophenylmercaptan. Damit war aber nun auch ein willkommener Einblick in die Natur der mit dem Phenylsenföl isomeren Base gewonnen. Wenn sich die Constitution von Phenylsulfocyanat und Phenylsenföl in den Formeln

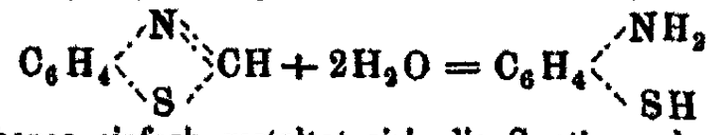
$C_6H_5-S-C\equiv N$ und $C_6H_5-N=C=S$

spiegelt, so musste die Structur der isomeren Base in der Formel



gegeben sein, und der neue Körper naturgemäss als eine der von Ladenburg [1]) durch Behandlung von Orthoamidophenol gewonnenen Sauerstoffverbindung entsprechende Schwefelbase, als Methenylamidophenylmercaptan aufgefasst werden.

Die experimentale Prüfung dieser Auffassung bot keine Schwierigkeit. Im Sinne derselben musste sich die dem Phenylsenföl isomere Base unter dem Einflusse der Alkalien in Amidophenylmercaptan und Ameisensäure spalten. Andrerseits musste sich der Körper aus Amidophenylmercaptan und Ameisensäure wieder zurückbilden lassen. Der Versuch bestätigte in willkommener Weise diese beiden Voraussetzungen. Lässt man die Base in schmelzendes Kalihydrat fliessen und übersättigt die erkaltete Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, so geht bei der Destillation der Flüssigkeit verdünnte Ameisensäure über, welche durch die Reactionen mit Silber- und Quecksilbersalzen unzweideutig nachgewiesen wurde. Wird der saure Rückstand in der Retorte mit Ammoniak neutralisirt, so wird das Mercaptan in Freiheit gesetzt, oxydirt sich aber schnell an der Luft, und scheidet sich aus der Flüssigkeit allmählich in schönen Krystallen des wohlcharakterisirten Disulfids aus, welches durch sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften und durch Bestimmung des bei 93° liegenden Schmelzpunktes mit dem aus der Benzenylverbindung stammenden Disulfid des Amidophenylmercaptans identificirt wurde,



Ebenso einfach gestaltet sich die Synthese der Base aus Amidophenylmercaptan und Ameisensäure.

Kocht man Amidophenylmercaptan oder sein Chlorhydrat mit krystallisirbarer Ameisensäure eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler, indem man, um etwa gebildetes Disulfid in Mercaptan zurück-

[1]) Ladenburg, diese Berichte X, 1128.

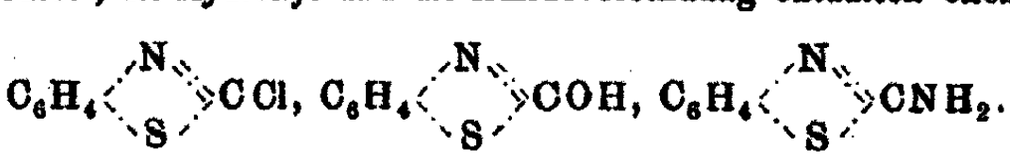
zuführen, ein Paar Stückchen Zinkblech zusetzt, so ist die Umwandlung bewerkstelligt und man braucht nach dem Uebersättigen mit Alkali nur noch einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit zu leiten, um alsbald schon in den ersten Antheilen des übergehenden Wassers die ganze Menge der reichlich gebildeten Base zu erhalten, welche sich durch den constanten Siedepunkt von 230° alsbald als völlig rein erweist. Zum Ueberfluss wurde das in schönen Nadeln krystallisirende Platinsalz der Analyse unterworfen; die oben (S. 15) unter VI angeführten Platinprocente sind bei dieser Analyse gewonnen worden.

Zu dem beschriebenen Versuche diente das aus der Benzenylverbindung gewonnene Salzsäuresalz des Mercaptans. Dieser Weg, das Amidophenylmercaptan darzustellen, ist allerdings ein sicherer, aber auch ein sehr umständlicher. Es musste erwünscht erscheinen, einen directeren einzuschlagen. Ein solcher schien sich in der Schwefelung des Orthonitrophenols oder des Orthoamidophenols durch Phosphorsulfid zu bieten; in diesem Sinne angestellte Versuche haben indessen nicht das gewünschte Resultat geliefert. Oder aber man konnte von dem Phenylmercaptan oder Phenyldisulfid ausgehen, und diese Verbindungen nitriren und amidiren. Die Nitrirung dieser Körper ist indessen mit den grössten Schwierigkeiten verbunden, und schliesslich liess sich keineswegs im Voraus bestimmen, ob man so zu einer Verbindung gelangen würde, in der sich Amido- und Sulfhydrylgruppe in der Orthostellung befinden. Viel leichter gelingt die Nitrirung des Benzolsulfosäurechlorids. Als man den durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhaltenen gutkrystallisirten Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reducirte, wurde auch wirklich ein wohl charakterisirtes Mercaptan erhalten, allein dasselbe war keine homogene Substanz, denn als man sie mit Benzoylchlorid behandelte, entstand nur eine minimale Menge der so leicht erkennbaren Benzenylverbindung, während der grössere Theil der Substanz nicht verändert wurde. Angesichts dieser Schwierigkeiten blieb kein anderer Ausweg, als auf die reine Orthonitrobenzolsulfosäure zurückzugreifen. Eine genaue Kenntniss dieser Substanz verdankt man den umfassenden Forschungen Limpricht's [1]). Diese haben gelehrt, dass sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzolsulfosäure die drei isomeren Nitrosäuren bilden, dass die Metaverbindung in vorwaltender Menge auftritt, während die Para- und Orthoverbindung in verhältnissmässig geringer Quantität entstehen. Limpricht hat eine Methode angegeben, diese drei Säuren von einander zu trennen, welche zunächst auf der ungleichen Löslichkeit der Kalisalze beruht und schliesslich in der Scheidung durch Krystallisation der den drei Säuren entsprechenden Amide gipfelt. Mit einer

[1]) Limpricht, Ann. Chem. CLXXVII, 60.

Bereitwilligkeit, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, hat mir nun Hr. Limpricht aus seiner Sammlung Proben der drei Säuren zur Verfügung gestellt. Der Versuch hat alsbald gezeigt, dass sowohl die Metasäure (einem Säureamid vom Schmelzpunkt 164° entsprechend), als auch der Parasäure (einem Säureamid vom Schmelzpunkt 181° entsprechend), als auch endlich die Orthosäure (einem Säureamid vom Schmelzpunkt 188° entsprechend), bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit in Mercaptane übergeführt werden. Allein die Mercaptane, welche sich von der Meta- und Parasäure ableiten, werden von Säuren und Säurechloriden nicht verändert. Anders das Mercaptan der Orthosäure. Dieses erweist sich seiner Eigenschaft nach, — mit Eisenchlorid geht es schnell in das schön krystallisirende Disulfid über, — als identisch mit dem aus der Benzenylverbindung gewonnenen. Erhitzt man das salzsaure Salz dieses Mercaptans, wie es bei der Reduction des Chlorids erhalten wird, kurze Zeit mit Ameisensäure, so werden, wie man dies ja auch nicht anders erwarten konnte, durch Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit reichliche Mengen von Methenylamidomercaptan erhalten. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers konnten über seine Natur keinen Zweifel lassen. Zur Sicherheit wurde aber doch noch das Platinsalz analysirt. Die S. 15 unter VII aufgeführten Platinprocente sind in der That bei der Analyse eines so bereiteten Platinsalzes gefunden worden.

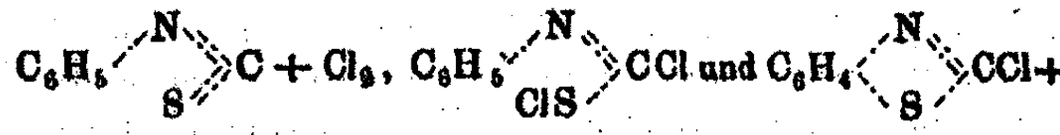
Die Constitution, welche die im Vorstehenden beschriebenen Versuche für die dem Phenylsenföl isomere Base nachweisen, gehört begreiflich auch dem durch Phosphorpentachlorid entstehenden Chlorkörper, sowie sämmtlichen von diesem sich ableitenden Substanzen an. Die Chlor-, die Hydroxyl und die Amidoverbindung enthalten offenbar



Alle diese Verbindungen liefern in der That beim Schmelzen mit Alkalien Amidophenylmercaptan, die erste neben Kohlensäure Salzsäure, die zweite Kohlensäure allein, die dritte neben Kohlensäure Ammoniak. Diese Körper sind in der That die Amidophenylmercaptanderivate beziehungsweise der Chlorameisensäure, der Kohlensäure und der Carbaminsäure.

Auch die Bildung des Chlorphenylsenföls, welches die Veranlassung zu den beschriebenen Versuchen gegeben hat, findet jetzt eine einfache Erklärung. Zunächst lagern sich wohl die beiden mobilen Chloratome im Phosphorpentachlorid an Kohle und Schwefel, indem sich die Doppelbindung zwischen diesen beiden Elementen löst; alsdann

tritt das Chloratom des Schwefels mit einem Atom Wasserstoff der Phenylgruppe als Salzsäure aus, wodurch der Schwefel mit der bivalenten Phenylengruppe verkettet wird. Man hat nacheinander



Der Gedanke lag nahe, einige Homologe der Methenylverbindung darzustellen. Dies gelingt natürlich leicht durch Behandlung des Mercaptans mit Säureanhydriden oder Säurechloriden.

Aethenylamidophenylmercaptan wird durch längeres Kochen des Mercaptans mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler oder besser durch Digestion mit dem Chlorid in geschlossenem Rohr bei 150° leicht erhalten. Eisessig bewirkt die Umbildung auch bei lange fortgesetztem Sieden am Rückflusskühler nicht. Die Reindarstellung der Base erfolgt genau wie die der Methenylverbindung, nämlich durch Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf. Was Geruch, Geschmack und chemisches Verhalten anlangt, gleicht sie vollständig der Methenylbase. Der Siedepunkt liegt bei 238°. Die Zusammensetzung



wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Dieses Salz fällt aus kalter Lösung in schönen gelben Nadeln. Aus heisser verdünnter Lösung schiessen beim Erkalten prachtvolle, oft wohlausgebildete Prismen an. Der Formel

$$2\,[C_8H_7NS,\ HCl]\,PtCl_4$$

entsprechen 27.74 pCt. Platin. Gefunden wurden 27.57 pCt.

Die Aethenylverbindung ist den verschiedenen Tolylsenfölen isomer.

Propenylamidophenylmercaptan. Digerirt man das Mercaptan einige Stunden lang mit Propionylchlorid im geschlossenem Rohr bei 150°, so hat sich die Reaction in präciser Weise vollzogen. Mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destillirt, wird die Base als farblose, im Wasser untersinkende, und darin unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch erhalten. Der Siedepunkt derselben liegt bei 252°. Die Zusammensetzung



ward durch die Analyse eines in grossen Prismen krystallisirten Platinsalzes festgestellt. Die Theorie verlangt 26.69 pCt. Platin, gefunden wurden 26.47 pCt.

Die Propenylbase ist isomer mit den Senfölen der Xylidine.

Quintenylamidophenylmercaptan. Bei der Einwirkung des Valerylchlorids auf das Mercaptan zeigen sich alle Erscheinungen, welche man nach den bereits gesammelten Erfahrungen erwarten durfte. Im Hinblick auf den schon etwas höheren Siedepunkt des Valerylchlorids liess man Chlorid und Mercaptan am Rückflusskühler aufeinander einwirken. Es ist aber besser, den Versuch in geschlossener Röhre auszuführen. Die Darstellung der Quintenylverbindung erfolgt wie die der übrigen Basen dieser Reihe. Der Geruch der freien Base erinnert daran, dass man es mit einem Abkömmling der Valeriansäure zu thun hat. Mit der wachsenden Anzahl von Kohlenstoffatomen nimmt die Basicität der Glieder dieser Reihe von Körpern auffallend ab. Die Quintenylverbindung löst sich nur noch schwierig selbst in concentrirten Säuren. Wenn man das Platinsalz darstellen will, so muss man gleichzeitig Salzsäure und Alkohol anwenden. In der so erhaltenen Lösung wird durch Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz gefällt, dessen Analyse die Zusammensetzung des Körpers

$$C_{11}H_{13}NS = C_6H_4\begin{cases} N \\ S \end{cases} C\cdots C_4H_9$$

festetellt. Das Platinsalz enthält 24.81 pCt. Platin, gefunden wurden 25.18 pCt. Die Quintenylverbindung ist den Senfölen der vierfach methylirten Aniline isomer.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dass auch ein der Benzenylbase isomeres, aromatisches Senföl existirt. Es ist dies das Senföl des Amidodiphenyls, der von mir ursprünglich in den *queues d'aniline* aufgefundenen Base, welche ich vor vielen Jahren unter dem Namen Xenylamin beschrieben habe [1]). Dieses Senföl ist unlängst im hiesigen Laboratorium von Hrn. C. Zimmermann dargestellt worden, welcher in der Kürze des Näheren über dasselbe berichten wird.

Hr. Dr. C. Schotten, der mich schon bei der früheren Untersuchung über die beschriebene Körpergruppe thatkräftig unterstützte, hat mir auch bei der Fortsetzung derselben seine werthvolle Hülfe geliehen. Auch Hr. N. Nagai ist bei Ausführung der Versuche auf das Eifrigste und Erfolgreichste thätig gewesen. Beiden spreche ich meinen besten Dank aus.

---

[1]) Hofmann, L. R. S. Proc. XII, 389.

2. V. Merz und J. Tibiriçá: Ueber synthetische Beschaffung der Ameisensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Zürich.]

(Eingegangen am 29. Dcbr. 1879; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Es sind wohl manche Synthesen organischer Substanzen aus unorganischem Material bekannt, trotzdem dürfte es gegenwärtig kaum möglich sein, einen technisch nutzbaren organischen Körper mit Vortheil in dieser Weise im Grossen darzustellen.

Bezüglich einer ersten Anbahnung in das hier vorliegende Gebiet schienen Versuche mit dem Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd, d. s. gewissermassen Schlackenprodukte des Kohlenstoffs und der organischen Substanzen, von besonderem Interesse zu sein.

Die zwei genannten Oxyde sind, wie bekannt, schon beide in das Anfangsglied aus der Reihe der einbasischen Fettsäuren, die Ameisensäure, übergeführt worden.

H. Kolbe und R. Schmidt[1]) fanden, dass dünn ausgebreitetes, metallisches Kalium durch feuchtes Kohlendioxyd in eine Mischung von Kaliumhydrocarbonat und Kaliumformiat übergeht. Die Ausbeute an Formiat ist eine ziemlich bedeutende. Aehnlich, jedoch weniger ergiebig, verläuft die Reaction c. p. mit metallischem Natrium.

Wie Maly[2]) angiebt, wirkt nascirender Wasserstoff unter gewissen Bedingungen auch auf Carbonate ein und entstehen Formiate.

Berthelot[3]) hat schon 1855 gezeigt, dass Kohlenoxyd, wenn man es mit angefeuchtetem Aetzkali mehrere Tage lang auf 100° erhitzt, unter Hervorgehen von Kaliumformiat, absorbirt wird. Die gleiche Reaction erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, erheischt aber dann noch längere Zeit.

$$CO + KOH = HCO.OK$$

Spätere Untersuchungen von Berthelot[4]) thun dar, dass die Absorption des Kohlenoxyds mit der Menge von Aetzbase und zudem, sind dritte flüssige Substanzen vorhanden, gemäss seiner Löslichkeit in diesen Flüssigkeiten zunimmt. — Aehnlich wie das Aetzkali reagirt mit dem Kohlenoxyd auch das Aetznatron; gelöschter Kalk und Aetzbaryt stehen den Aetzalkalien weit nach. Weingeistiges Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlenoxyd nicht ein.

Die hier erwähnten Synthesen der Ameisensäure sind zu einer ausgiebigen Gewinnung der Säure offenbar nur wenig geeignet. Indessen war nicht unwahrscheinlich, dass die Aetzalkalien bei passend

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 119, 251.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 135, 118.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 97, 125.
[4]) Jahresber. 1861, 107.

erhöhter Temperatur rapid Kohlenoxyd aufnehmen, bezüglich so auch Ameisensäure entstehen würde.

Wir haben übrigens meistentheils nicht unvermischte Aetzalkalien, sondern der grösseren Porosität wegen Natron- oder Kali-Kalk angewandt. — Das erforderte Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure entwickelt, von mitentstandenem Dioxyd wie üblich befreit und im Gasbehälter aufgefangen. — Es hatte bei den Absorptionsversuchen vorerst auch Barytwasser zu passiren, welches indessen bei selbst vielstündigen Versuchen ganz ungetrübt blieb und war somit das benutzte Gas absolut frei von Kohlendioxyd. Weiterhin strömte das Kohlenoxyd, noch feucht oder zuvor getrocknet, über das in U-förmigen Röhren enthaltene und im Oelbade erhitzte Absorptionsmittel. Da indessen die U-förmigen Gefässe, wie die Erfahrung lehrte, durch das Anschwellen der Reactionsmasse und auch beim Erkalten an den gekrümmten Stellen leicht reissen, so sind bei späteren Versuchen halbkreisförmige Röhren genommen und in der That als weit haltbarer befunden worden. Das unabsorbirte Gas wurde wieder aufgefangen.

Wir liessen zunächst über einen käuflichen Natron-Kalk langsam Kohlenoxyd strömen; bis 190° war die Zahl der eingeleiteten und ausgetretenen Gasblasen ungefähr dieselbe, dann trat aber Absorption ein; sie wuchs bei stärkerm sowie auch längerm Erhitzen erheblich an, so dass schliesslich und zwar gegen 230° ein Gasstrom zu 180 Blasen (etwa 30 ccm) per Minute rückstandlos absorbirt wurde. Später nahm die Absorption allmälig ab und nach 10 Stunden hatte sie fast ganz aufgehört. Die Reactionsmasse, welche wohl Natriumformiat enthalten musste, wurde mit Wasser erschöpft und der Auszug mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, wobei eine scharf sauer reagirende Flüssigkeit überging. Sie zeigte auf Zugabe von Silbersolution, Sublimatlösung u. s. w., alle Reactionen der Ameisensäure. Die Hauptmenge des Destillats haben wir unter Anwendung von Bleicarbonat auf Metallsalz verarbeitet; in der That schossen aus der vom überschüssigen Carbonat heiss filtrirten Lösung die weissen, lebhaft glänzenden Nadeln an, welche für das Bleiformiat so charakteristisch sind. Durch concentrirte, heisse Schwefelsäure entstand Kohlenoxyd in Strömen.

Wie der Natron-Kalk verhielt sich zu Kohlenoxyd auch ein Kali-Kalk mit 3 Gewichtstheilen gelöschtem Kalk auf ein Gewichtstheil Aetzkali. Die Reaction begann hier gleichfalls um 180—190°, war etwas über 200° sehr lebhaft und verlief im Uebrigen ähnlich wie beim Natron-Kalk. Sie ergab reichliche Mengen von Ameisensäure, welche als Bleisalz isolirt wurde.

Dass die unter Anwendung a) von Natron-Kalk, b) von Kali-

Kalk erlangte Bleiverbindung wirklich das Ameisensäuresalz ist, beweisen auch die folgenden Metallbestimmungen:

	Gefunden		Berechnet
	a.	b.	
Blei	69.58	69.45	69.69.

Die Metamorphose des Kohlenoxyds zu Ameisensäure durch Natron-Kalk oder Kali-Kalk steht hiernach sicher.

Versuche mit diversen Sorten von Natron-Kalk liessen zwar immer eine Kohlenoxydabsorption wahrnehmen, also auch Bleiformiat erhalten, doch war der Reactionsbetrag, obschon die gleichen Präparate durchweg kräftig Kohlendioxyd absorbirten, beträchtlich verschieden. Hiernach musste die physikalische Beschaffenheit des Natron- und Kali-Kalks auf die Bindung des Kohlenoxyds von starkem Einfluss sein; namentlich war an den Feuchtigkeitsgrad und an die Porosität der Absorptionsmittel zu denken.

Wir leiteten zunächst über scharf getrockneten Natron-Kalk, mit 50 pCt. Aetznatron, gleichfalls trocknes Kohlenoxyd; das Gas wurde bei der sonst günstigen Temperatur nur wenig absorbirt. Daraufhin ersetzten wir die Trockengefässe im Apparat durch eine Wasserflasche; wirklich begann nach etlicher Zeit eine wachsende und schliesslich so lebhafte Kohlenoxydaufnahme, dass 180 bis 200 Gasblasen per Minute ohne Rückstand aufgenommen wurden.

Durch Ausglühen im trocknen und kohlendioxydfreien Luftstrom entwässerter Natron-Kalk wirkte auf trocknes Kohlenoxyd kaum sichtbar ein, indessen ergab die übliche Verarbeitung der Absorptionsmasse doch einige wenige Krystalle von Bleiformiat. Das durch warmes Wasser gestrichene, bezüglich reichlich feuchte Gas wurde von demselben Natron-Kalk, allerdings erst nach längerer Zeit recht lebhaft absorbirt.

Aehnliche Verschiedenheiten im Verhalten zu Kohlenoxyd, wenngleich nicht in ganz demselben Belauf, zeigte auch der trockne und der feuchte Kali-Kalk.

Die eben erwähnten Beobachtungen beweisen, dass das Wasser beim Uebergang des Kohlenoxyds durch Kali- oder Natron-Kalk in Ameisensäuresalz eine wichtige Rolle spielt. Wahrscheinlich ist die zu dem feuchten Gase zweifellos stärkere Oberflächenattraction des Aetzalkalis von durchgreifendem Belang. — Von dem durch die Porosität des Natron-Kalks geübten Einfluss wird etwas später die Rede sein.

Es hat sich bei den zahlreichen Versuchen, welche die variirte Darstellung des Natrium- und Kaliumformiats mit sich brachte, ergeben, dass die Kohlenoxydabsorption (durch Natron- oder Kali-Kalk) keineswegs stets bei derselben Temperatur und auch bei einer wirksamen Temperatur nicht immer sogleich beginnt, wie sie auch ihr

Maximum nie unmittelbar, sondern erst nach längerer und zwar wiederum nicht immer nach derselben Zeit erreicht. Während z. B. Kali-Kalk und Kohlenoxyd einmal schon bei 120° ganz deutlich reagirten, war eine Absorption in anderen Fällen erst gegen 150, 160 oder sogar 180° wahrzunehmen — Natron-Kalk schien nicht unter 150—160° auf Kohlenoxyd einzuwirken. Doch mag bei sehr langsamer Temperatursteigerung die Absorption wohl auch früher sichtbar werden. Die schnellste Bindung erfährt das Kohlenoxyd wie durch Natron- so auch durch Kali-Kalk zwischen etwa 190 bis 220° oder 230°.

Man darf übrigens bei der Gewinnung von Natriumformiat 220 bis 230° nicht überschreiten, bei derjenigen des Kaliumsalzes nicht ganz so hoch gehen, sonst nimmt die Absorption ab und hört schliesslich scheinbar ganz auf; mitunter trat sogar eine bedeutende Verstärkung des Gasstromes ein — offenbar durch secundäre Processe in den Absorptionsgefässen. Die Reactionsmasse brauste dann stark mit Säuren; sie enthielt ausser vielem Carbonat meistens zugleich Ameisensäure und geringe Mengen von Oxalsäure, in ein Paar Fällen nur Ameisensäure und einmal blos etwas Oxalsäure.

Wir haben, um die Oxalsäure sicher zu constatiren, das betreffende Reactionsprodukt (Natron- oder Kali-Kalk) ausgelaugt, dann zur essigsauer gemachten Lösung Calciumacetat gesetzt, wobei ein weisser, feiner, krystallinischer Niederschlag entstand, welcher, gewaschen und bei 120° getrocknet, nach dem Calciumbefund, die Verbindung $CaC_2O_4 + H_2O$, war.

	Gefunden		Berechnet
Calcium	27.60	27.77	27.40.

Auch ist aus diesem Präcipitat, unter intermediärer Gewinnung des Bleisalzes, die freie Säure dargestellt und als mit Oxalsäure durchaus identisch erkannt worden.

Eine andere kleine Partie Oxalsäure fand sich im Auslaugungsrückstand der Kohlenoxyd-Reactionsmasse.

Weiterhin haben wir das Verhalten des Kohlenoxyds zu unvermischtem Aetznatron und Aetzkali untersucht. Die Absorption beginnt bei ungefähr derselben Temperatur wie wenn Natron- bezüglich Kali-Kalk genommen wird, ist aber, offenbar wegen der mehr compacten Substanz, um Vieles langsamer; anderseits treten die secundären Reactionen, von denen später noch ausführlich zu reden sein wird, hier früher ein.

Versuche, um unter Anwendung von Bariumdihydrat c. p. Ameisensäure zu erhalten, sind erfolglos geblieben. Das Destillat, in welchem die Ameisensäure hätte sein müssen, reagirte so gut wie neutral. Dagegen lieferte Calciumdihydrat unter sonst denselben Umständen ganz unerwartet, ein wenn auch nur schwach saures Destillat, welches, mit Bleicarbonat versetzt u. s. w., etwas Bleiformiat erhalten liess.

Die stattgehabte Ameisensäurebildung entsprang möglicher Weise einem Alkalimetallgehalt des Aetzkalks und wirklich konnten durch Auskochen u. s. w. von 40 g gelöschten Kalks sowohl Kalium wie Natrium, jedoch in nur sehr geringer Menge, nachgewiesen werden. — Das ausgekochte Calciumdihydrat wurde noch auf einem Saugfilter sorgfältig gewaschen, dann getrocknet und schliesslich mehrere Stunden lang im feuchten Kohlenoxydstrom erhitzt, allein die übliche Untersuchung auf Ameisensäure ergab auch nicht eine Spur dieser Substanz, weshalb die früher wahrgenommene Säurebildung auf die Alkalimetalle im Kalk zurückzuführen ist.

Einige mit den Aetzalkalien bis zum Aufhören jeder Kohlenoxydabsorption durchgeführte Versuche fügten zufällig, dass auf 2 Molek. Kalium- bezüglich Natriumhydrat nahezu ein Molekul Kohlenoxyd gebunden worden war. Wir haben das Reactionsprodukt jeweilen vollständig ausgelaugt, dann die wässerige Lösung mit verdünnter, wenig überschüssiger Schwefelsäure so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die Ameisensäure wurde als Bleiformiat gewogen.

54 g Natron-Kalk mit 21.6 g Aetznatron lieferten 38.3, 24 g Kali-Kalk mit 9.6 g Aetzkali 12.1, endlich 6.59 g gepulvertes Aetznatron 10.6 g Bleiformiat, d. s. 47.7, 47.6 und 43.3 pCt. der theoretischen Menge gleich 80.2, 25.4 und 24.5 g.

Die Vermuthung, hier möchte das Natriumsalz einer mehrbasischen Ameisensäure (nach Art etwa der Orthoameisensäure) vorliegen, hat sich nicht bestätigt, weil nämlich bei spätern Versuchen mit sehr lockerem Natron-Kalk erheblich mehr Kohlenoxyd gebunden wurde.

Der Natron-Kalk fällt recht brauchbar aus, wenn Aetznatron in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, dann der gelöschte Kalk allmälig hinzugefügt und die Masse unter fortwährendem Durchrühren so lange erhitzt wird, bis sie nur noch etwa 5 bis 10 pCt. Feuchtigkeit enthält. Das Präparat soll sehr locker sein, also auch unschwer sich vertheilen lassen.

Wir benutzten zunächst Natron-Kalk mit, nach dem Analysenbefund, 52.5 pCt. Aetznatron (einschliesslich Spuren von Carbonat) und 6 pCt. Feuchtigkeit. Davon kamen 45 g in ein einzelnes halbkreisförmiges Rohr; Länge der Schicht circa 2¾ dcm. Die Absorption begann gegen 170°, war gegen 200° sehr deutlich, erreichte übrigens um 230° ihr Maximum erst nach 5 Stunden, indem jetzt ein Liter Kohlenoxyd in 16 Minnten vollständig absorbirt wurde. Später sank die Gasaufnahme sichtbar; sie liess sich durch Erwärmen des Waschwassers wieder mehr beleben, ohne jedoch die vorhin erwähnte Höhe zu erreichen. Versuchszeit circa 10 Stunden.

Alles Weitere zeigt die folgende Tabelle:

Temperatur	1 Liter zugeführt in Minuten	Eingeströmtes Gas: Liter	Ausgeströmtes Gas: Liter
170—230°	30	1	0.4
230-	25	2	0.5
230-	25	3	0.6
230-	25	4	0.65
228-	30	5	0.7
228-	30	6	0.7
229-	30	7	0.75
230-	32	8	0.75
230-	31	9	0.8
230-	20	10	0.8
230-	17	11	0.85
230-	16	12	0.85
230-	17	13	0.9
230-	27	14	1.1
230-	35	15	1.3
230-	35	16	1.65
228-	35	17	2.1
230-	40	18	2.55
240-	45	19	2.95
240-	50	20	3.9

Die Verarbeitung der Reactionsmasse auf Bleiformiat ergab 70 g, d. h. nahezu 80 pCt. der theoretischen Menge. Diese ist gleich 87.7 g.

Wir erwähnen hier, dass die verschiedenen Gasvolumina, weil ein Ueberblick der Verhältnisse blos im Ganzen und Grossen angestrebt war, auch stets summarisch, d. i. ohne einschliessliche Druck- und Temperaturreductionen aufgeführt sind.

Ein anderer Versuch mit nahezu 100 g des gleichen Natron-Kalks in 2 halbkreisförmigen Röhren führte um 220°, nach kurzer Zeit, was sonst nie beobachtet worden ist, zu einer so rapiden Gasaufnahme, dass 4 l Kohlenoxyd in 7 Minuten zu $\frac{9}{10}$ absorbirt wurden. Dann begann aus dem Absorptionsrohr eine kurz andauernde Gasentwicklung, worauf die Absorption wieder anhob, indessen den früheren Betrag nicht mehr erreichte.

Temperatur	1 Liter zugeführt in Minuten	Eingeströmtes Gas: Liter	Ausgeströmtes Gas: Liter
180—220°	8	1	0.2
215-	7	5	0.6
210-	5	6	1.2
200-	7	7	1.3
205-	8	8	1.5
200-	6	9	2

u. s. w.

Der Versuch, welcher wegen Bruch an dem einen Absorptionsrohr vorzeitig sistirt werden musste, lieferte auf 15.25 l (eingeströmt 18 l) fixirtes Kohlenoxydgas 77.5 g Bleiformiat.

Da die quantitative Bestimmung der Ameisensäure als Bleiformiat nur angenäherte Werthe liefern wird, so haben wir bei andern Versuchen den durch Kohlenoxyd abgesättigten Natron-Kalk vollständig ausgelaugt, das gelöste Calcium durch Kohlendioxyd ausgefällt, worauf die Lösung nach längerm Kochen filtrirt, eingedampft und der scharf getrocknete Rückstand gewogen wurde. — Die Menge an Carbonat im Rückstand ist durch Ausfällen mit Chlorbarium und Wiegen des Bariumcarbonats oder durch Titriren ermittelt, vom Rohprodukt abgezogen und so der Gehalt an reinem Formiat gefunden worden.

Angewandt 30 g des 52.5procentigen Natron-Kalks. Die anfangs schwache Reaction erreichte gegen 230° nach etwa 4 Stunden ihr Maximum, 1 l Kohlenoxyd aufgenommen in 20 Minuten, und hörte nach 9 Stunden ganz auf; auf 14 l zugeführtes Gas waren circa 11 l absorbirt worden.

Die Reactionsmasse lieferte 27 g rohes Formiat, welches 10.4 pCt. Dinatriumcarbonat und somit 24.2 g gleich 89.6 pCt. reine Verbindung enthielt.

Es war noch von Interesse das Kohlenoxyd, welches eine bestimmte Menge Natron-Kalk absorbiren kann, auch durch directe Wägung zu ermitteln.

Wir haben zu dem Behuf das Absorptionsrohr sammt angefügter Wasserflasche und einem vorgelegten Schwefelsäuregefäss vor und nach dem Versuch gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht offenbar dem Betrag an aufgenommenem Kohlenoxyd.

I. 37.1 g 52.5 procentiger Natron-Kalk fixirten in nahezu 10 Stunden etwas mehr wie 11 l Kohlenoxyd (völlige Sättigung); Gewichtszunahme 11.9 g, welche 28.9 g Natriumformiat entsprechen. Ausbeute an rohem scharf getrocknetem Natriumformiat 32.47 g; sie enthielten 11.68 pCt. Dinatriumcarbonat, also 28.68 g, d. s. 88.32 pCt. reines Formiat.

II. 29.4 g eines 28.8procentigen Natron-Kalks absorbirten in 6 Stunden (Details der Reaction wie bei I, bezüglich beim Versuch vor I) von 8 l 5½ l. Gewichtszunahme 5.45 g gleich 13.24 g Natriumformiat. Die Reactionsmasse lieferte 14 g rohes Natriumformiat, welches 7.2 pCt. Carbonat, bezüglich 13 g gleich 92.8 pCt. reine Verbindung aufwies.

III. 26.9 g 41 procentiger Natron-Kalk fixirten in 6½ Stunden 6.65 g Kohlenoxyd; hiernach wären 16.15 g Formiat entstanden. Ausbeute an rohem Formiat 17.5 g mit 16.3 pCt. Carbonat und 83.6 pCt., d. s. 14.7 g reines Ameisensäure-Natrium.

Es war beim Versuch sub III die Temperatur eine kurze Zeit zu hoch gestiegen und dürfte der grössere Carbonatgehalt des rohen Formiats darauf zurückzuführen sein.

Durch Kochen von derartigem Präparat mit Kalkmilch, Eintrocknen der Lösung, abermaliges Erhitzen im Kohlenoxydstrom u. s. w., wurde Ameisensäuresalz erhalten, welches nur noch 8 pCt. Carbonat aufwies.

Das Natriumformiat, wie es die hier geschilderten Versuche liefern, wird am einfachsten gereinigt, indem man einen kleinen Theil des Präparate mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und dann das Destillat zur Neutralisation der zurückgehaltenen grössern Partie benutzt. Die eingedampfte Masse bildet ohne weiteres reines Formiat.

Aus concentrirter Lösung angeschossenes, schön weisses, prismatisch krystallisirtes Salz ergab, bei 120—130° getrocknet, dann in Sulfat übergeführt, an:

Natrium 33.39 pCt., ber. 33.82 pCt.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Absorption des Kohlenoxyds oberhalb einer bestimmten Temperatur, d. i. von etwa 260—270° an, aufzuhören scheint. Das ausströmende Gas brannte jedoch nicht mehr wie Kohlenoxyd bläulich, sondern nahezu ungefärbt, auch war viel Carbonat entstanden, und musste daher wohl eine Zersetzung von präformirtem Formiat durch überschüssiges Alkalimetallhydrat stattfinden.

In der That haben Erlenmeyer und Gütschow[1]) vor schon längerer Zeit gezeigt, dass das Natriumformiat beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumhydrat nicht, wie bis dahin geglaubt wurde, Oxalat liefert, sondern unter Bildung von Wasserstoff und Carbonat zerlegt wird.

Es war hinsichtlich der Darstellung des Natriumformiats selbstverständlich von Interesse zu ermitteln, bei welcher Temperatur die Zersetzung des Formiats anhebt, bezüglich das ausströmende Gas wasserstoffhaltig wird.

Diese Versuche sind auf dem Wege der Verbrennung und zwar, um etwelche Vorstellung über den Betrag der secundären Reaction zu erlangen, gewichtsanalytisch (Gasofen für Elementaranalysen) ausgeführt worden. Das ausgeströmte Gas wurde übrigens, um jeder Detonation vorzubeugen, unter Vorausgehen und Nachfolgen eines Stickstoffstromes verbrannt.

Wie sich bald zeigte, fallen die Versuche einerseits mit unvermischtem Aetznatron anderseits mit Natron-Kalk keineswegs identisch aus.

---

[1]) Cheurs Centralblatt 1868, 420.

Das als Pulver angewandte käufliche Aetznatron enthielt:
Aetznatron 95.80, Dinatriumcarbonat 1.63,
Feuchtigkeit sowie Chlorür- und Sulfatspuren 2.57 pCt.

Wir haben zunächst über auf 260—270° erhitztes Aetznatron (23 g) während vier Stunden feuchtes Kohlenoxyd geleitet; von 7½ l Gas strömten über 6 l wieder aus. Gewichtszunahme gegen 6 g. Das ausgeströmte Gas brannte nahezu farblos, auch wurde es beim Schütteln mit ammoniakalischer Cuprochlorürlösung nur zum kleinern Theil absorbirt. Seine Analyse ergab:

Kohlenoxyd 14.3, Wasserstoff 85.7 Vol. pCt.

Die Reactionsmasse enthielt massenhaft Carbonat, aber nur wenig Formiat, nämlich:

Aetznatron 10.8, Dinatriumcarbonat 86.5, Natriumformiat 2.0 pCt.

Wir liessen nun Kohlenoxyd zwischen 220—230° auf das Aetznatron (23.5 g) einwirken. Der Versuch währte 5 Stunden; von 5½ l Gas passirte ungefähr die Hälfte. Sie bestand aus:

Kohlenoxyd 18.62, Wasserstoff 81.38 Vol. pCt.

Gewichtszunahme der festen Reactionsmasse 4.0 g. Ihre Analyse ergab:

Aetznatron 46.7, Dinatriumcarbonat 31.0, Natriumformiat 20.2 pCt.

Es fällt auf, dass bei 220—230° schon so viel Natriumformiat zersetzt worden war; wahrscheinlich tritt jedoch bei weiterer Saturation die Carbonatbildung um so mehr zurück, je mehr Carbonat bereits entstanden, bezüglich das Aetznatron gewissermassen verdünnt worden ist. Wenigstens sprechen dafür bald zu erwähnende Beobachtungen am Natron-Kalk.

Unterhalb 200° liefern Kohlenoxyd und Aetznatron fast nur Formiat. Bei einem Versuch mit Aetznatron wurden in 6 Stunden auf 6 l Kohlenoxyd 5 absorbirt. Das durchgegangene Gas brannte blau wie Kohlenoxyd und bestand dem Volumen nach aus:

Kohlenoxyd 91.76, Wasserstoff 8.24 Vol. pCt.

Wesentlich anders als bei Anwendung von unvermischtem Aetznatron gestalteten sich die Versuche mit einem 28.8procentigen Natron-Kalk.

Das Präparat (52.2 g) wurde im Kohlenoxydstrom schliesslich auf 280—290° erhitzt; zunächst fand erhebliche Absorption statt, später gegen 280° trat Gasentwicklung ein. Im Ganzen sind dem Natron-Kalk in 5½ Stunden 7 l Kohlenoxyd zugeführt und dafür 4½ l eines farblos brennenden Gases erhalten worden. Seine Analyse ergab:

Kohlenoxyd 10.82, Wasserstoff 89.18 Vol. pCt.

Gewichtszunahme des Aetznatrons 5.02 g.

Die carbonatreiche Reactionsmasse enthielt, wie eine Titration des mit verdünnter Schwefelsäure gewonnenen Destillats bewies, nicht unerhebliche Mengen von Natriumformiat, nahezu 4 g.

Während um 280° ein grosser Theil des Natriumformiats weiter zersetzt wird, erhält sich dieses Salz zwischen 230—240° nahezu intact. Der 28.8procentige Natron-Kalk ist bei dieser Temperatur bis zur völligen Sättigung mit Kohlenoxyd behandelt worden. Gewichtszunahme u. s. w. s. S. 29 sub II. Auf 8 l Kohlenoxyd strömten 2½ l Gas wieder aus. Sie enthielten:

Kohlenoxyd 97.3, Wasserstoff 2.7 Vol. pCt.

Wir haben schliesslich Kohlenoxyd und 4 l procentigen Natron-Kalk zwischen 210—220° bis zum Aufhören jeder Absorption reagiren lassen. Auf 11½ l zugeführtes Gas wurden 3½ l wieder aufgefangen. Die Verbrennung einer Fraction des Gases lieferte 1.634 g Kohlendioxyd gleich 1.0398 g Kohlenoxyd und blos 0.005 g Wasser, was völliger Abwesenheit von Wasserstoff so gut wie gleichkommt.

Die Ameisensäurewandlung des Kohlenoxyds durch Aetzkali hat gegenüber derjenigen durch Natron-Kalk, wenigstens als Darstellungsmethode, ein relativ geringes Interesse; auch haben wir uns auf ein Paar Versuche beschränkt. Sie scheinen zu ergeben, dass das Aetzkali (unvermischt und als Kali-Kalk) noch eher secundäre Processe herbeiführt wie das Aetznatron.

Bei einem Versuch mit Aetzkali zwischen 190—200° passirte auf 5 l Kohlenoxyd 1 l Gas, welches

Kohlenoxyd 90.32, Wasserstoff 9.68 Vol. pCt.

enthielt.

Anderseits wurde über Kali-Kalk (29.85 g mit 9.95 Th. käuflichem Kali) zwischen 200—220° bis zur Erschöpfung Kohlenoxyd geleitet. Zugeführt 5, ausgeströmt 1.8 l. Gewichtszunahme 3.25 g. Das Gas bestand aus:

Kohlenoxyd 79.4, Wasserstoff 20.6 Vol. pCt.

Demnach ist das absorbirte Kohlenoxyd ungefähr zu $\frac{9}{10}$ an die Bildung von Formiat, zu $\frac{1}{10}$ an diejenige von Carbonat verwandt worden.

Zusammenfassung.

Unsere Versuche ergeben:

Das Kohlenoxyd wird durch die Aetzalkalien gegen 200°, unter Bildung von Ameisensäuresalz, absorbirt.

Um Aetznatron möglichst vollständig zu sättigen, ist es in Form von Natron-Kalk anzuwenden; dieser soll sehr locker, das Kohlenoxyd feucht sein und die Temperatur darf 220° nicht überschreiten.

Oberhalb 220° wird das Formiat, je höher die Temperatur um so reichlicher, unter Bildung von Carbonat und freiem Wasserstoff, zersetzt. Beim Aetzkali, bezüglich Kali-Kalk, tritt der secundäre Process sehr deutlich noch unterhalb 220° ein.

Die bei den Versuchen mit Natron-Kalk fast durchweg auf 230° eingestellte Temperatur muss, an Hand der spätern Ergebnisse, als eine schon etwas zu hohe bezeichnet werden.

Da übrigens die Absorption des Kohlenoxyds, wenn die nöthigen Cautelen gewahrt sind, rasch erfolgt, so wird es am vortheilhaftesten sein, im Grossen Ameisensäure, bezüglich Formiate, aus unorganischem Material darzustellen.

Die Ameisensäure scheint, nach der Auskunft in den vortrefflichen Jahresberichten von R. Wagner, hauptsächlich zur Beschaffung einiger Ester zu dienen. Doch wäre jetzt von Interesse zu ermitteln, wie weit diese Säure für technische Zwecke an Stelle der Essigsäure und zudem als Reductionsmittel gebraucht werden kann. Auch ist zu erwähnen, dass die freie Ameisensäure nach Jodin [1]) antiseptisch wirkt und hierin unter Umständen sogar das Phenol übertrifft.

Versuche, aus Natriumphenylat und Kohlenoxyd Benzoësäure zu erlangen, sind trotz mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen erfolglos geblieben, und wurden nur Spuren von Salicylsäure, sowie etwas Ameisensäure erhalten.

Dagegen wirkte Natriumäthylat um 200° nicht unerheblich absorbirend auf Kohlenoxyd ein. Die Untersuchung ist indessen noch nicht abgeschlossen. Ueber ihr Ergebniss, sowie über das Verhalten der Aetzalkalien zu Mischungen von Kohlenoxyd und Alkylenen soll später berichtet werden.

---

3. Edgar F. Smith: Eine neue Base.

(Eingegangen am 2. Dec. 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Proceedings of the Am. Phil. Soc., Mai 4. 1877 und im Jahresbericht für 1877, Heft I, S. 420 beschrieb ich mehrere Chlorderivate des Toluols. Einem derselben schenkte ich besondere Aufmerksamkeit, da es ein Kohlenstoffchlorid ist, dem die empirische Formel $C_{21}Cl_{26}$ zukommt. Diese Verbindung erhielte ich auch durch vollständige Chlorirung des Toluols. Der neue Körper bildet in reinem Zustande sehr grosse, farblose Prismen, die bei 152—153° C. schmelzen.

Einwirkung von Anilin auf $C_{21}Cl_{26}$.

Die obige, fein zerriebene Verbindung wurde in einer zugeschmolzenen Röhre mit überschüssigem Anilin 6—8 Stunden auf 180°C. erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt ich eine tief röthlich gefärbte, zähe Masse, welche durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf

[1]) Wagner, J. B., 1866. 287. Zeitschr. f. Chem., 1866. 95.

von Anilin befreit wurde. Die erhaltene neue Base gab mit Säuren gut krystallisirende Salze. In Wasser, sowie in allen Lösungsmitteln ist sie ausserordentlich leicht löslich. Aus einer concentrirten, wässerigen Lösung scheidet sie sich nach langem Stehen in dünnen, breiten Blättchen aus, welche bei 225° C. verkohlen und bei 230° C. schmelzen. Die Krystalle zeigen schöne Lichtbrechung. Bei gelinder Erwärmung einer Mischung der Base mit wässeriger Chromsäure schlägt sich eine röthliche, braune Masse nieder, die filtrirt und mit Wasser ausgewaschen werden kann, da sie in diesem wenig löslich ist, wohl aber in Alkohol mit schöner und intensiv rother Farbe.

Salzsaures Salz. — Wenn man die beschriebene Base mit Salzsäure eindampft und den Rückstand mehrmals umkrystallisirt, erhält man ein Salz, das in langen, breiten, farblosen Nadeln anschiesst. In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich.

Analyse: 0.1115 g getrocknetes Salz, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat behandelt, gaben 0.1283 g Ag Cl = 0.0317 g Cl, entsprechend 28.43 pCt. Cl.

Die Verbindung kann nur bei Winterkälte erhalten werden, daher schreitet die Untersuchung ihrer Abkömmlinge sehr langsam vorwärts.

Pennsylvanien, Chem. Universitätslaboratorium.

---

4. Edgar F. Smith und G. K. Peirce: Durch Nitriren der Metachlorsalicylsäure erhaltene Produkte.

(Eingegangen am 2. December 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Metachlorsalicylsäure wurde zuerst von Hübner und Brenken dargestellt; später untersuchte Rogers dieselbe näher. Rein bildet die Säure lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche den Schmelzpunkt 172° C. zeigen. Rogers behandelte diese Verbindung mit rauchender Salpetersäure, und bekam dadurch eine bei 151° C. schmelzende Nitrochlorsäure und als Nebenprodukt Monochlordinitrophenol. Wir haben dieselbe Säure auf ähnliche Weise behandelt, die entstandenen Nitroverbindungen mit Kaliumcarbonat gekocht, und aus der filtrirten und stark eingedampften Lösung zwei verschiedene Produkte (A und B) erhalten. Die erste Krystallmasse (A), welche in langen, röthlichen Nadeln sich abschied, konnte in zwei Verbindungen zerlegt werden, von denen die eine sich als das Kaliumsalz des Alphamonochlordinitrophenols von Faust und Saame erwies; die andere muss nach der Analyse ebenfalls als ein Monochlordinitrophenol betrachtet werden. Das Salz besteht aus orangegefärbten, leicht in Wasser löslichen Nadeln. Es enthält 1½ Mol. Wasser. Auch die freie Säure krystallisirt in ähnlich gefärbten

Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 79—80° C., der Erstarrungspunkt aber bei 25° C. liegt. Leicht wird der Unterschied zwischen diesem Alphamonochlordinitrophenol und seinen eben beschriebenen Isomeren erkannt durch ihre entsprechenden Silbersalze. Das Silbersalz der Alphaverbindung bildet lange, rothe Nadeln, während das andere Salz sich in bronzefarbigen Nadeln ausscheidet, die metallischen Glanz besitzen. Das zweite Monochlordinitrophenol wird nur in kleinen Quantitäten bei der Nitrirung der Metachlorsalicylsäure erhalten. Es wurde von dem Alphamonochlordinitrophenol durch Umkrystallisiren der entsprechenden Kaliumsalze getrennt.

Das Produkt (B) wurde wiederholt aus wässeriger Lösung krystallisirt. Es schied sich in Warzen aus. Die freie Säure stellte kurze, starke Nadeln dar, die Lichtbrechung zeigten und constant bei 162—163° C. schmolzen. Sie ist in Wasser leicht löslich. Unzweifelhaft ist sie mit der schon früher von Hübner beschriebenen Säure identisch. Folgende Verbindungen dieser Säure haben wir dargestellt und analysirt.

Kaliummetachlornitrosalicylat, $C_6H_2\,NO_2\,Cl\,OH\,COOK$. Gelbe, verwachsene Nadeln, von herbem, unangenehmen Geschmack. In Wasser leicht löslich. Krystallisirt ohne Wasser.

Bariummetachlornitrosalicylat,

$(C_6\,H_2\,Cl\,OH\,N\,O_2\,C\,OO)_2\,Ba$.

Orangerothe Nadeln. Schwerlöslich und ebenso schwer rein zu erhalten. Beim Stehen an der Luft verliert das Salz sein Krystallwasser.

Das unlösliche Silbersalz wurde getrocknet und in einer böhmischen Röhre mit überschüssigem Jodäthyl erhitzt. Das erhaltene Aethylmetachlornitrosalicylat, $C_6\,H_2\,Cl\,O\,H\,N\,O_2\,COOC_2H_5$, aus Alkohol krystallisirt, gab farblose Nadeln, die bei 89° C. schmolzen. Dieser Aether lieferte uns beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak warzenförmige Krystallaggregate von Metachlornitrosalicylamid,

$C_6\,H_2\,Cl\,N\,O_2\,O\,H\,C\,O\,N\,H_2$.

In Alkohol ist das Amid leicht, schwer löslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 199° C.

Aus der obigen Beschreibung ersieht man, dass die von uns erhaltene Säure nicht die von Rogers beschriebene ist.

Eine interessante Verbindung, die wir auch erhielten, ist das Alphamonochlordinitrophenolanilin, $C_6\,H_2\,Cl\,(NO_2)_2\,OH$ — $C_6\,H_5\,N\,H_2$. Durch Mischung einer kleinen Quantität des obigen Phenols in der Kälte mit Anilin, entsteht eine tiefrothe Lösung. Beim Eindampfen derselben in einer flachen Schale zeigen sich nach dem Erkalten harte,

gelbe Krystalle. Dieselbe wurden von Anilin durch Abpressen zwischen Filtrirpapier befreit. In warmen Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Sie bildet lange, gelbgefärbte Nadeln, und schmilzt bei 137° C. Beim starken Kochen in wässeriger Lösung schied sich Anilin ab. Aus der Analyse wurde die obige Formel abgeleitet.

Pennsylvanien, Chem. Universitätslaboratorium.

---

5. Alb. Fitz: Ueber normalen Propylalkohol aus Glycerin.

(Eingegangen am 3. December 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Gährungsprodukt aus Glycerin erhielt ich ausser den früher angegebenen Alkoholen (Aethylalkohol und normalen Butylalkohol) auch normalen Propylalkohol.

Belege: 1) Siedepunkt des scharf entwässerten Alkohols 95—100° (normaler Propylalkohol siedet bei 97½°).

2) Krystallform des Barytsalzes der durch Oxydation daraus erhaltenen Propionsäure.

Die Detailsangaben folgen in einer späteren Mittheilung.

Strassburg i/E., Privatlaboratorium.

---

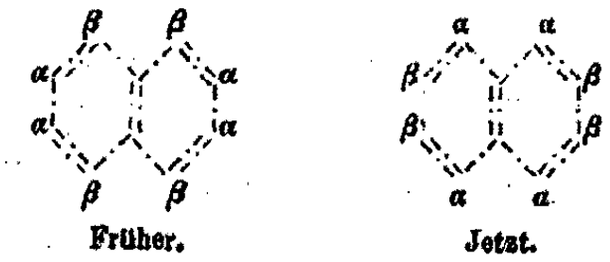
6. F. Reverdin und E. Nölting: Ueber die α- und β-Stellung im Naphtalin.

(Eingegangen am 18. Dec. 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fast alle Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins existiren in zwei isomeren Modificationen. Die heute allgemein angenommene Naphtalinformel erklärt diese Thatsache in befriedigender Weise. Man sieht in der That, dass es nicht gleichgültig sein kann, ob der Wasserstoff der vier den Bindestellen benachbarten Kohlenstoffatome ersetzt ist, oder derjenige der vier von den Bindestellen entfernteren. Andererseits liegt auf der Hand, dass die Wasserstoffatome je vier zu vier untereinander gleichwerthig sind. Um diese zwei Arten Wasserstoffatome zu unterscheiden, bezeichnete Merz [1]) sie mit den Buchstaben α und β, und unterschied die zwei isomeren Reihen als α- und β-Derivate. Er sprach sich jedoch nicht darüber aus, welche Stellung den Wasserstoffatomen α und β zukäme. Wichelhaus [2]) nahm kurz darauf, indem er sich auf die Analogie des α-Naphtols mit dem Phenol stützte, an, dass das substituirte Wasserstoffatom in beiden Körpern in analoger Weise an den Kohlenstoff gebunden sei

[1]) Merz. Zeitschrift für Chemie, N. F. 4, 399, (1869).
[2]) Wichelhaus. Ann. Chem. Pharm. 152, 311.

und dass die α-Stellung in Folge dessen den von den Bindestellen entfernteren Kohlenstoffatomen entspräche, da diese den Benzolkohlenstoffatomen ähnlicher seien. Später, als nachgewiesen wurde, dass dass Naphtochinon ein α—α-Derivat sei (Liebermann und Dittler[1]), und andererseits die Para- (1.4) Stellung im gewöhnlichen Chinon nicht mehr angezweifelt werden konnte, kehrte man die Bezeichnungen um.



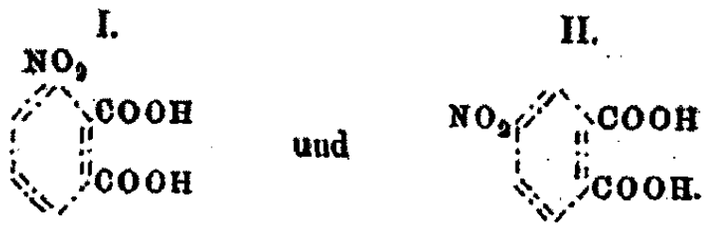
Früher. Jetzt.

Dieser Beweis ist jedoch nicht stichhaltig, denn Stenhouse und Groves[2]) haben ein zweites, dass sogenannte β-Naphtochinon entdeckt, das ebenfalls die beiden Sauerstoffatome in demselben Kern enthält. Es folgt daraus, dass es Chinone giebt, die ihre Sauerstoffatome nicht in der Para- (1.4) Stellung haben, und die Constitution des gewöhnlichen Naphtochinons, sowie die Stellung der α- und β-Atome war wieder zweifelhaft geworden.

Gelegentlich einer Zusammenstellung der über die Constitution der Naphtalinderivate bekannten Thatsachen[3]), die sich augenblicklich unter der Presse befindet, haben wir bemerkt, dass neuere, in einer ganz anderen Gedankenrichtung unternommene Versuche, diese Frage definitiv zu entscheiden erlauben.

Beilstein und Kurbatow[4]) haben nämlich durch Oxydation des Nitronaphtalins, das ein α-Derivat ist, gewöhnliche Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkt 212° erhalten. Nun sind aber der Theorie nach nur zwei isomere Nitrophtalsäuren möglich, die auch in Wirklichkeit beide dargestellt worden sind.

I. II.

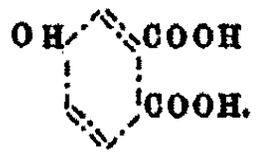


Die eine längst bekannte, schmilzt bei 212°, die andere von O. Miller[5]) entdeckte bei 165°. Letztere entspricht nach genauen Untersuchungen dieses Forschers der Oxyphtalsäure von Baeyer.

---

[1]) Liebermann und Dittler. Ann. Chem. Pharm. 188, 228.
[2]) Stenhouse und Groves. Ann. Chem. Pharm. 189, 145.
[3]) Reverdin und Nölting. Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. H. Georg's Verlag, Basel, Genf und Lyon 1880.
[4]) Beilstein und Kurbatow. Diese Berichte XII, 688.
[5]) O. Miller. Diese Berichte IX, 1191.

Andererseits hat Schall [1]), im Laufe seiner Arbeiten über hydroxylirte Benzoldicarbonsäuren gezeigt, dass der betreffenden Oxyphtalsäure folgende Constitution zukommt:



Die Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkt 165° hat also die Formel II, und die bei 212° schmelzende, die Formel I. Da nun, wie oben erwähnt, diese aus dem Nitronaphtalin, das eine α-Verbindung ist, entsteht, so ist nachgewiesen, dass die α-Stellung die den beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen benachbarte ist.

La Plaine bei Genf, December 1879.

---

7. Jul. Post u. E. Hardtung: Ueber die Produkte der Sulfurirung isomerer Nitramido- und Diamidobenzole.

(Eingegangen am 18. Decbr. 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das in mehreren Versuchsreihen [2]) beobachtete Verhalten der Sulfigruppe, in bereits einfach substituirten Benzolen das gleiche Wasserstoffatom zu ersetzen, gleichviel ob die im Benzol schon vorhandene Gruppe NO_2 oder NH_2 war, hat sich auch bei der Sulfurirung von Ortho- wie von Metanitramido- bezw. -diamidobenzol bestätigt, insofern wir dieselben Verbindungen erhielten, wenn wir von den Nitroverbindungen ausgingen, diese sulfurirten und dann amidirten, als wenn wir die Nitroverbindungen zunächst amidirten und dann sulfurirten. Der Nachweis wurde in beiden Reihen durch Vergleich der Barium- und Calciumsalze geführt; diese erwiesen sich in beiden Fällen identisch.

Orthonitramidosulfibenzol. Zur Darstellung dieser Säure wurde Orthonitranilin mehrere Stunden lang mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; die Sulfurirung fand ohne Zersetzung statt. Selbst bei gelindem Erhitzen auf dem Sandbade bei etwa 160—180°, wodurch die Einwirkung der Schwefelsäure erheblich beschleunigt werden konnte, fand keine Verkohlung statt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mittelst Bariumcarbonat das Bariumsalz dargestellt, welches durch Umkrystallisiren bequem zu reinigen war und daher als Ausgangspunkt für die anderen Salze und die weiteren Operationen diente.

---

[1]) Schall. Diese Berichte XII, 816.

[2]) Diese Berichte VI, 897 u. VIII, 1557; vergleiche auch XII, 1460.

Orthonitramidosulfibenzolbarium, $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ba, 2\frac{1}{2}H_2O$, stellt dunkelgelbe, bis 1.5 cm lange, leicht zerbrechliche Nadeln dar, welche über Schwefelsäure Wasser verlieren.

Orthonitramidosulfibenzolcalcium, $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ca, 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in etwa dem vier- bis sechsfachen Gewicht siedenden Wassers löslich und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in hellgelben Nadeln.

Orthonitramidosulfibenzolkalium, $C_6H_3NO_2NH_2SO_3K, H_2O$, stellt dunkelgelbe, derbe Nadeln dar. Es ist löslicher als die beiden anderen Salze.

Das durch Schwefelsäure aus dem Bariumsalz abgeschiedene Orthonitramidosulfibenzol ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich.

Orthodiamidosulfibenzol aus Orthonitramidosulfibenzol. Die concentrirte, wässerige Lösung des Orthonitramidosulfibenzols lieferte, mit Zinn und Salzsäure in bekannter Weise behandelt, Orthodiamidosulfibenzol. Zum Theil krystallisirte dieses nach beendigter Amidirung noch vor dem völligen Erkalten in fast farblosen, sehr kleinen und zarten Nadeln aus; die Hauptmenge wurde nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff in farblosen bis rosagefärbten kleinen Nadeln erhalten.

Zur Charakterisirung dieser Säure stellten wir folgende Salze dar: Orthodiamidosulfibenzolbarium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 5\frac{1}{2}H_2O$, ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches aus dieser Lösung in hellbraunen, dünnen Tafeln krystallisirt. Durch Zusatz von Alkohol kann die Löslichkeit erheblich gemindert, und das Salz in zarten, hellbraunen Nadeln erhalten werden. — Orthodiamidosulfibenzolcalcium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 3H_2O$, krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten Lösung in braunen derben Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

Orthodiamidosulfibenzol aus Orthodiamidobenzol. Zur Darstellung dieser Säure erwärmten wir salzsaures Orthodiamidobenzol mehrere Stunden lang mit der siebeneinhalbfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Nach dem Verdünnen wurde die Schwefelsäure mit Bariumchlorid genau ausgefällt, so dass das Filtrat vom Bariumsulfat die gewünschte freie Säure lieferte, welche nach mehrmaliger Reinigung mit Hilfe von Thierkohle in schwach rosagefärbten kleinen Nadeln auskrystallisirte. Orthodiamidosulfibenzolbarium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 5\frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten Lösung in braunen, glänzenden Nadeln. Orthodiamidosulfibenzolcalcium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 3H_2O$, wurde in hellbraunen Nadeln oder Tafeln erhalten, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie das Bariumsalz.

Vergleicht man das aus Orthonitramidosulfibenzol dargestellte Orthodiamidosulfibenzolbarium und -calcium mit den auf umgekehrtem Wege dargestellten Salzen, so findet man, dass sie mit demselben Wassergehalt krystallisiren, also identisch sind. Folglich hatte die Sulfigruppe das gleiche Wasserstoffatom ersetzt, gleichviel ob das Molekül eine Nitro- und eine Amido-, oder zwei Amidogruppen enthielt.

Metanitramidosulfibenzol. Um diese Säure darzustellen wurde Metanitranilin mehrere Tage lang mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 175° erhitzt. Rascher, aber unter Gefahr der Zersetzung gelang die Sulfurirung bei Anwendung einer Schwefelsäure, welche Schwefeltrioxydkrystalle enthielt; mit einer solchen Säure liess sich Metanitranilin durch etwa einstündiges Erhitzen bei 160° im Kölbchen auf dem Sandbade in die Sulfisäure überführen. Die weitere Behandlung ist gleich der der entsprechenden Orthoverbindung. Jedoch konnte hier die Säure, mit Umgehung des Bariumsalzes, direct in grossen, gelbbraunen Prismen erhalten werden, indem sich beim Verdünnen der Mischung mit wenig Wasser eine graubraune, weiche Masse ausschied, welche nach dem Absaugen der Schwefelsäure und mehrfachem Umkrystallisiren die Krystalle der fraglichen Säure lieferte. Zur Charakterisirung derselben diente das Barium- und Calciumsalz. Metanitramidosulfibenzolbarium, $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ba$, $2H_2O$, ist in etwa dem sechs- bis achtfachen Gewicht siedenden Wassers löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in dunkelbraunen, 1.5—2 cm langen, derben Spiessen. Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung erhält man derbe, messbare Tafeln. — Metanitramidosulfibenzolcalcium, $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ca$, $4H_2O$, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, dunkelgelben Nadeln.

Metadiamidosulfibenzol aus Metanitramidosulfibenzol. Zur Ausführung der Reduction wurde Metanitramidosulfibenzol fein zerrieben und mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Erscheinungen waren hier dieselben wie bei der Darstellung der entsprechenden Orthoverbindung: das Metadiamidosulfibenzol schied sich nach beendigter Amidirung theilweise als farbloser Krystallbrei ab. Der Rest der Säure wurde nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lauge in zwei dimorphen Modificationen[1]) erhalten.

An Salzen wurde das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Metadiamidosulfibenzolbarium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba$, $6H_2O$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in braunen, bis 3 cm langen Prismen. Es ist in Wasser sehr leicht, in

[1]) Die noch nicht abgeschlossene krystallographische Untersuchung derselben soll demnächst veröffentlicht werden.

einem Gemisch von Wasser und Alkohol weniger leicht löslich. — Metadiamidosulfibenzolcalcium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca$, $5\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in fast farblosen, derben Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Metadiamidosulfibenzol aus Metadiamidobenzol. Zur Darstellung dieser Säure wurde salzsaures Metadiamidobenzol mehrere Tage lang mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 170° erhitzt. Die weitere Behandlung war wie die der entsprechenden Orthoverbindung. Zur Charakterisirung dieser, ebenfalls in zwei dimorphen Modificationen[1]) krystallisirenden Säure wurde das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Metadiamidosulfibenzolbarium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba$, $6H_2O$, krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung in zarten, seidenglänzenden, braunen Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Metadiamidosulfibenzolcalcium, $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca$, $5\frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in fast farblosen, derben Tafeln. Nach dem Zusatz von Alkohol, wodurch die Löslichkeit verringert wird, entstehen fast farblose Prismen.

Vergleicht man das aus Metanitramidosulfibenzol dargestellte Metadiamidosulfibenzolbarium und -calcium mit den auf umgekehrtem Wege dargestellten Salzen, so findet man, dass sie mit demselben Wassergehalt krystallisiren, also identisch sind. Folglich hatte die Sulfgruppe das gleiche Wasserstoffatom ersetzt, gleichviel ob das Molekül eine Nitro- und eine Amido- oder zwei Amidogruppen enthielt.

---

8. E. Schunck u. H. Roemer: Ueber die Erkennung des Alizarins, des Isopurpurins sowie des Flavopurpurins, wenn sie neben einander vorkommen, und über die quantitative Bestimmung des Alizarins.

(Eingegangen am 3. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Alizarin, das Isopurpurin und das Flavopurpurin zeigen so charakteristische Reactionen, dass ihre Erkennung, zumal wenn man sie ganz rein unter den Händen hat, keine Schwierigkeiten bietet. Anders liegt die Sache, wenn sie als Gemische vorkommen; eine scharfe Zerlegung eines solchen in seine Componenten, oder auch nur eine Abscheidung dieser Farbstoffe, frei von den Beimengungen der anderen, bietet grosse Schwierigkeiten dar, ja dieselbe ist ganz unausführbar, wenn man nur kleine Quantitäten zur Verfügung hat.

---

[1]) Die noch nicht abgeschlossene krystallographische Untersuchung derselben soll demnächst veröffentlicht werden.

Der Grund davon liegt darin, dass diese Körper selbst als auch ihre Verbindungen ein wenig abweichendes Verhalten den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber zeigen und dass die eben erwähnten charakteristischen Reactionen hauptsächlich Farbreactionen sind, welche natürlich im Stich lassen, oder doch wenigstens an Schärfe verlieren, sobald man die einzelnen Körper nicht ganz frei von den Beimengungen der anderen vor sich hat. Wir haben deshalb nach einer Methode gesucht, die eine Trennung resp. Erkennung leicht ausführbar macht, auch bei Anwendung nur geringer Mengen. Es ist uns gelungen, eine solche aufzufinden und zwar stützt sich dieselbe auf fractionirte Sublimation. Das Alizarin nämlich beginnt schon bei 110° zu sublimiren, das Flavopurpurin dagegen erst bei 160° und das Isopurpurin bei 170°. Ersteres ist also aus einem Gemisch der drei Körper leicht abzuscheiden, wenn man die Temperatur unter 160° hält. Schwieriger ist die Sublimation des Flavopurpurins aus dem zurückbleibenden Gemisch von diesem mit Isopurpurin auszuführen. Aber dies ist kaum nöthig, da man die beiden Körper in dem bei über 170° entstehenden Sublimat leicht unter dem Mikroskop erkennen kann. Das Isopurpurin nämlich sublimirt in derben, wohlausgebildeten, wie es scheint rhombischen Krystallen, das Flavopurpurin dagegen in feinen, rothgelben Nädelchen. Ueberdies kann auch eine Trennung der beiden Körper auf anderem Wege leicht ausgeführt werden, indem das Isopurpurin fast unlöslich in Benzol, das Flavopurpurin leicht löslich darin ist; die so geschiedenen Purpurine zeigen dann die von uns angegebenen Eigenschaften [1]) absolut scharf.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so erhitzten wir das Gemenge zwischen zwei durch einen wenige Millimeter dicken Bleiring getrennten Glasplatten im Luftbad.

Da selbst bei einer Temperatur von 200° keine Verkohlung stattfindet, so glaubten wir die eben erwähnte Methode auch zur quantitativen Bestimmung des Alizarins in solchen Gemischen anwenden zu sollen. Dies schien uns in so fern von Wichtigkeit, als das Alizarin des Handels fast immer die beiden Purpurine beigemengt enthält und bis jetzt eine Methode, den wirklichen Alizaringehalt im Handelsprodukt leicht festzustellen, noch nicht bekannt geworden ist.

Wir wendeten zu dem betreffenden Versuch ein Gemisch von reinem Flavopurpurin und Alizarin an und erhitzten dasselbe andauernd auf ca. 140°. Von Zeit zu Zeit wurde das Sublimat von der oberen Glasplatte entfernt und so lange von Neuem erhitzt, bis sich keine Spur desselben mehr gebildet hatte. Dies ist leicht unter dem Mikroskop oder durch Betupfen der oberen Glasplatte mit Kalilauge zu erkennen. Das Gewicht des Rückstandes blieb dann auch ein constantes.

---

[1]) Diese Berichte IX, 680.

Unsere Mischung bestand aus 90.91 pCt. Flavopurpurin und 9.09 pCt. Alizarin. Die Analyse ergab 8.91 pCt. Alizarin. Will man das Handelsalizarin auf diese Weise untersuchen, so wird man, um scharfe Zahlen zu erhalten, gut thun, zunächst etwa vorhandenes Anthrachinon, Oxyanthrachinon, Anthra- und Isoanthraflavinsäure zu entfernen, was ja leicht zu bewerkstelligen ist.

Manchester, Anfang December 1879.

9. J. H. Stebbins: Ueber einige Azokörper.

(Eingegangen am 5. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt durch die schönen Untersuchungen von P. Griess über die Einwirkung der Diazokörper auf Amine, Amide und Phenole, stellte ich die nachfolgenden Versuche an.

Azobenzoltrinitrooxybenzol,
$C_6H_5 - N = N - C_6H(NO_2)_3OH.$

Wird ein Molekül Pikrinsäure in alkoholischer Lösung mit einem Molekül salpetersaurem Diazobenzol übergossen und einige Zeit sich selbst überlassen, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen, braunen Nadeln, die rasch von der Mutterlauge getrennt werden müssen, da sie sich äusserst leicht zersetzen. Sie werden dann einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung bildet im trockenen Zustande lange, braune, prismatische Nadeln mit starkem, metallischen Glanz, welche sehr explosiv sind und sich bei einer Temperatur von ungefähr 70°C. zersetzen. Aus diesem Grunde konnte ich auch nicht den Schmelzpunkt bestimmen.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber wenig in heissem und leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol findet unter Stickstoffentwickelung Zersetzung statt, und es hinterbleibt ein schwarzes Harz, das wahrscheinlich aus den unreinen Nitrophenolen besteht.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144	43.21	43.33
H_7	7	2.10	2.59
N_5	70	21.02	20.93
O_7	112	33.67	—
	333	100.00.	

Wie man sieht, stimmt die Analyse mit der Theorie überein und kommt der Substanz also die oben erwähnte Formel zu. — Sie färbt Seide und Wolle orangegelb.

Azobenzolpyrogallol,

$$C_6H_5 \cdots N = N \cdots C_6H_3(OH)_2.$$

Versetzt man eine alkalische Lösung von einem Molekül Pyrogallol mit einem Molekül salpetersaurem Diazobenzol, so färbt sich die Lösung ziegelroth und setzt nach einigem Stehen ein rothes Pulver ab, das auf dem Filter gesammelt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird.

Die so erhaltene Substanz besteht aus kleinen, rothen Nadeln, die in Wasser unlöslich, aber leicht in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig löslich sind. Sie färbt Seide und Wolle orangegelb.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanzen ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{19}	144	62.60	62.36	62.28
H_{10}	10	4.34	5.23	4.64
N_2	28	20.86	12.46	—
O_3	48	12.20	—	—
	230	100.00.		

Die Stickstoffbestimmung ging verloren, jedoch stimmen die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen genügend überein, um die oben erwähnte Formel festzustellen.

Ich arbeite augenblicklich über noch einige andere Azokörper, welche womöglich noch schöner als die eben beschriebenen sind, und hoffe ich, die gewonnenen Resultate der Gesellschaft bald vorlegen zu können.

New-York, 18. December 1879.

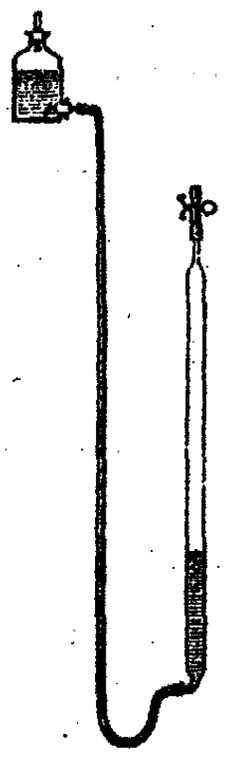
---

10. H. Schulze: Vorlesungsapparat.

(Eingegangen am 5. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XII, 1123) hat Hr. A. W. Hofmann jüngst einen Apparat, der zur Demonstration der Thatsache dient, dass die Verflüssigung der Gase sowohl durch Druck als durch Kälte bewirkt wird, beschrieben. Es dürfte von Interesse sein, dass es mir gelungen ist, diesem einfachen Apparate eine noch einfachere und zwar die untenstehend skizzirte Gestalt zu geben, in welcher sich die Ver-

dichtungsversuche mit Chloräthyl sehr bequem und sicher ausführen lassen.



Die Skizze bedarf nur weniger Worte zur Erläuterung. Der kurze, mit einem Ausflusshahn geschlossene Schenkel der U-Röhre ist durch ein Glasrohr von 1 m Länge und 1.5 cm Durchmesser (welche Dimensionen natürlich beliebig abgeändert werden können) ersetzt, welches am oberen Ende verjüngt und durch ein Stück Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen ist — ein Verschluss, der den Ausflusshahn glücklich vertritt. An Stelle des längeren, offenen Schenkels aber verwende ich eine unten tubulirte Quecksilberflasche, die durch einen starkwandigen Kautschukschlauch mit dem unteren, ebenfalls verjüngten Ende der Verdichtungsröhre in Verbindung steht und durch deren Heben und Senken man sehr bequem den Druckwechsel hervorbringt. Vor dem Abreissen des Schlauches ist man völlig gesichert, wenn man die übergeschobenen Theile des Schlauches (am besten mit Kupferdraht) umschnürt. In dieser Form ist der Apparat sehr stabil, und man umgeht bei seiner Anwendung völlig das Eingiessen und Wiederablassen des Quecksilbers. Ueberdies lässt er sich so billig beschaffen, dass auch karg dotirte Anstalten im Stande sein dürften, ihrem Unterrichtsmaterial denselben zuzufügen, was wohl zu wünschen, da er ein wichtiges Gesetz in durchsichtiger Weise demonstrirt.

Freiberg i/S., 9. December 1879.

11. Ad. Liebmann: Eine Synthese von Cumol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Propylrestes im Cumol war durch die mittelst Aluminiumchlorid bewirkte Synthese von Gustavson [1]), der bei Einwirkung von Normalpropylbromid und Isopropylbromid auf Benzol stets Cumol erhielt, wieder zweifelhaft geworden. Zwar wurden die dort vorgegangenen Atomverschiebungen durch die Versuche von Kekulé und Schrötter [2]) derart interpretirt, dass die früher angenommene Ansicht, Cumol sei Isopropylbenzol, neue Stützen fand. Trotzdem erschien es mir doch noch von Interesse, eine Darstellung

[1]) Diese Berichte XI, 1251.
[2]) Diese Berichte XII, 2279.

von Cumol zu versuchen, bei welcher Atomverschiebungen unwahrscheinlich waren und die keinen Zweifel gestattete, dass der Benzolrest an dem mittleren Kohlenstoffatome der Propylgruppe steht. Zu diesem Zwecke am passendsten hielt ich die Methode von Lippmann und Louguinine [1]): „Einwirkung von Zinkradikalen auf Benzalchlorid", deren sich auch Fittig [2]) zur Ausführung der Synthese von Cumol bedienen wollte, ohne indess weiteres über diesen Versuch bis heute mitgetheilt zu haben.

Lässt man auf Benzalchlorid, das etwa mit dem sechsfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt ist, Zinkmethyl einwirken, so tritt in der Kälte keine Veränderung ein. Erwärmt man ca. 12—15 Stunden am Rückflusskühler, so nimmt der Kolbeninhalt plötzlich eine dunkelbraune Farbe an, ein Zeichen, dass die Reaction eingeleitet ist. Man kocht so lange, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Entwickelung von Methan mehr giebt, destillirt den Aether ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdämpfen. In der Vorlage sammelte sich eine nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser war.

Es wurden nie mehr als 10 g Zinkmethyl zu einer Operation verwandt, im ganzen 50 g Zinkmethyl und 75 g Benzalchlorid.

Beim Rectificiren des Produktes ging der grösste Theil desselben zwischen 151—156° über. Nachdem der Kohlenwasserstoff längere Zeit mit Natrium am Rückflusskühler erwärmt worden war, wurde der Siedepunkt bei 152.5—153° (Thermometer ganz im Dampf) befunden. Das specifische Gewicht wurde mit der Mohr'schen Wage zu 0.86576 bei 17.5° bestimmt. Die Analysen passen zu der Formel $C_9 H_{12}$.

Zur Identificirung des synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffs mit Cumol wurde genau nach den Angaben von Gerhardt und Cahours [3]) die Sulfosäure und daraus das Bariumsalz dargestellt, das wie das cumolsulfosaure Barium in silberglänzenden, charakteristischen Blättchen mit einem Molekül Wasser krystallisirt, welches es leicht beim Erwärmen auf 100° verliert, die analytischen Belege werden an einem anderen Orte publicirt werden.

Die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe erscheint mir hierdurch hinlänglich bewiesen, sowie aufs Neue dargethan, dass Cumol Isopropylbenzol ist.

Bonn, 6. Januar 1880.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 145, 106.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 140, 333,
[3]) Ann. Chem. Pharm. 88, 86.

12. C. Liebermann und A. Bischof: Die dritte Anthracenmonocarbonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. December 1879 von Hrn. Liebermann.)

Obwohl die vieldiscutirte Anthracenformel,



je drei isomere Monosubstitutionsprodukte des Anthracens in Aussicht stellt, ist die Kenntniss gerade dieser Anthracenderivate noch so wenig gefördert, dass bisher nur in zwei Fällen, oder wenn man von Lincke's Monosulfosäuren als zweifelhaft absieht, nur in einem einzigen Falle eine Isomerie wirklich nachgewiesen ist. Letztere bezieht sich auf die Anthracenmonocarbonsäuren, von denen die eine von Graebe und dem Einen von uns aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd dargestellte die Eigenschaft besitzt, bei der Oxydation glatt in Anthrachinon und Kohlensäure zu zerfallen, während die andere, von dem Einen von uns und v. Rath aus nicht näher untersuchten Anthracensulfosäuren (durch Destillation mit Blutlaugensalz etc.) gewonnene, sich ebenso glatt zu Anthrachinoncarbonsäure oxydirt. Die bisher fehlende dritte Anthracencarbonsäure haben wir jetzt aufgefunden. Hierdurch ist nicht allein die oben gekennzeichnete Lücke ausgefüllt, sondern es sind nun auch sämmtliche möglichen Monocarbonsäuren des Benzols, Naphtalins und Anthracens bekannt und zwar existiren:

eine Benzolmonocarbonsäure,
zwei Naphtalincarbonsäuren,
drei Anthracencarbonsäuren.

Die neue Anthracenmonocarbonsäure wurde aus Anthracenmonosulfosäure dargestellt, welche durch Reduction der käuflichen Anthrachinonmonosulfosäure mit Jodwasserstoffsäure nach dem von dem Einen von uns und Hörmann angegebenen Verfahren erhalten war. Wir haben übrigens gefunden, dass man diese Reduction auch bewerkstelligen kann, indem man anthrachinonsulfosaures Natron mit Wasser und Natriumamalgam längere Zeit kocht. Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Natronsalz der Anthracensulfosäure wurde bei 150° getrocknet und dann mit seinem gleichen Gewicht gut getrockneten Blutlaugensalzes in auf einmal nicht zu grossen Mengen aus liegenden Glasröhren destillirt. Das rohe Nitril, welches eine gelbrothe, erstarrte Masse bildet, betrug etwa 40 pCt. vom Gewicht des Ausgangsprodukts. Das Verseifen mit alkoholischem Kali geht langsam von Statten und ist erst nach 4—5 Tagen beendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen, und durch Ansäuern des Filtrats die Anthracencarbonsäure als gelber, flockiger Niederschlag abgeschieden.

Die weitere Untersuchung ergab, dass die so erhaltene Säure noch ein Gemenge zweier Isomeren darstellt, die sich im frisch gefällten Zustand leicht durch Barytwasser trennen lassen, worin die eine schon in der Kälte sehr löslich, die andere dagegen beim Kochen schwer löslich, in der Kälte unlöslich ist. Die erstere trat immer nur in untergeordneter Menge, dem Gewicht nach etwa $\frac{1}{8}$ der anderen betragend auf, und ist mit der früher von dem Einen von uns und v. Rath beschriebenen Säure identisch. Diese Säure bildet leicht lösliche Barium- und Calciumsalze; die Lösungen ihrer Alkalisalze und der spurenweis in Wasser löslichen Säure fluoresciren noch bei grosser Verdünnung prachtvoll blau. Die Säure sublimirt vollkommen unzersetzt in schönen, fadenartigen, orangefarbigen Nadeln. In heissem Eisessig ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in citronengelben, zu Warzen vereinigten Nädelchen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9.CO_2H$
C	81.18 pCt.	81.07 pCt.
H	4.38 -	4.50 - .

Spuren eines schwerlöslichen Bariumsalzes waren schon von v. Rath beobachtet worden [1]). In unserm Falle trat die diesem Salze zugehörige, der vorigen isomere, Säure als Hauptprodukt auf. Die aus dem Bariumsalz durch Salzsäure freigemachte Säure besitzt eine ledergelbe Farbe und ist in Eisessig und Alkohol schwerer als die isomere Säure löslich. Sie sublimirt in Blättchen und Nadeln, die oberhalb 280° unscharf aber unzersetzt schmelzen. Die so dargestellte Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9.CO_2H$
C	80.69 pCt.	81.07 pCt.
H	4.69 -	4.50 - .

Das Natriumsalz, dessen Lösung schön fluorescirt, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, und fällt beim Erkalten kochender Lösungen in kleinen, glänzenden Flitterchen aus. Bei 130° getrocknet ist es wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9.CO_2Na$
Na	9.23 pCt.	9.43 pCt.

Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen den grössten Theil des Ammoniaks. Aus dem Ammonsalz fällen Chlorbarium, Eisenchlorid, Bleiacetat und Kupferacetat die entsprechenden Salze in Form flockiger Niederschläge. Das Bariumsalz ist in kochendem Wasser etwas löslich.

---

[1]) Dessen Inauguraldissertation. Göttingen 1875, S. 16.

Der Aethyläther ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 134° und destillirt unzersetzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9.CO_2C_2H_5$
C	81.77 pCt.	81.60 pCt.
H	5.67 -	5.60 - .

Es war vorauszusehen, dass auch die neue Anthracencarbonsäure analog der von v. Rath und dem Einen von uns und im Gegensatz zu der aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd erhaltenen, bei der Oxydation in Anthrachinoncarbonsäure übergehen würde. Die Oxydation wird mit Chromsäure und Eisessig am besten nach der in diesen Berichten (XII, 591) beschriebenen Weise ausgeführt. Es bilden sich dabei kaum Spuren von Anthrachinon, wie man beim Auflösen des Reaktionsprodukts in kaltem, verdünnten Ammoniak sehen kann. Die so erhaltene Anthrachinoncarbonsäure wurde aus Eisessig umkrystallisirt, aus dem sie in langen, hellgelben Nadeln anschiesst. Ihre Zusammensetzung wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_2.CO_2H$
C	71.09 pCt.	71.42 pCt.
H	3.44 -	3.17 - .

Sie schmilzt wie ihre Isomere bei 285°. Mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt sie die charakteristische, beim Schütteln mit Luft verschwindende, Rothfärbung, mittels welcher alle ungefärbten Anthrachinonderivate sofort von Anthracenderivaten unterschieden werden können. Ihre Alkalisalzlösungen fluoresciren nicht[1]). Die Bildung eines sehr schwer löslichen Bariumsalzes unterscheidet sie von ihrem Isomeren.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass in der hier beschriebenen neuen Anthracencarbonsäure das Carboxyl dieselbe Stellung einnimmt, wie das Hydroxyl im Oxyanthrachinon, da die angewendete Anthrachinonsulfosäure beim vorsichtigen Verschmelzen mit Kali hauptsächlich die letztere Verbindung liefert. Dagegen deutet das Vorhandensein der zweiten Anthracencarbonsäure, in allerdings untergeordneter Menge, darauf hin, dass in unserm Ausgangsmaterial, — einer von den HH. Meister, Lucius und Brüning zur Alizarindarstellung benutzten Monosulfosäure — in welchem man bisher nur die zum Oxyanthrachinon gehörige Sulfosäure annahm, auch die zum Erythroxyanthrachinon führende Sulfosäure enthalten ist. Beim Ver-

[1]) Hierbei will ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass die in der Anthracenreihe so auffallenden Fluorescenzerscheinungen, wenigstens soweit es sich um mit blossem Auge sichtbare, der wässerig-alkalischen und der alkoholischen Lösungen handelt, mit grosser Regelmässigkeit in den Verbindungen auftreten, welche keine (Anthra) Chinongruppe oder diese wenigstens nicht mehr intact enthalten. Ausführlichere Angaben werde ich bei einer späteren Gelegenheit machen. L.

schmelzen dieser fabrikmässigen Sulfosäure mit Kali haben wir allerdings bisher Erythroxyanthrachinon nicht erhalten; es ist aber möglich, dass dieses sich durch leichtes Verschmelzen zu Alizarin hierbei der Beobachtung entzieht. Wir werden in dieser Richtung die uns vorliegende Anthrachinonsulfosäure weiter untersuchen.

Berlin. Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

---

13. Jul. Post: Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Verbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 18. Dec. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gemäss der in meiner, diesen Gegenstand behandelnden, ersten Mittheilung (d. Berichte XII, 1454) [1]) ausgesprochenen Ankündigung theile ich im Folgenden die Ergebnisse von mit nicht oder nur wenig gewaschenem und nicht erhitztem Schlamm angestellten Analysen mit. Wenn diese nun auch meine früher geäusserte Ansicht bestätigen, dass die im Schlamme vorhandene Kalkmenge zu gering sei, um eine Verbindung mit MnO_2 für wahrscheinlich zu halten, so glaube ich dennoch, dass eine Entscheidung darüber, ob es überhaupt salzartige Verbindungen der fraglichen Art gebe, nicht durch aus technischen Betrieben entnommenen Proben, sondern nur durch synthetische Versuche möglich ist (s. d. folgende Abhandlung).

Die Gegenwart kleiner Mengen von Kalk, Kali u. s. w., welche dem Mangandioxyd in den in Rede stehenden Verbindungen anzuhaften pflegen, lässt sich zum Theil durch die Thatsache erklären, dass, wie ich nachgewiesen habe, Manganmono- und -dioxyd bezw. -hydroxyd selbst bei Gegenwart von noch unzersetztem Manganchlorür Alkali, Kalk u. s. w. auf sich niederschlagen. Die Gegenwart von Calcium im Weldonschlamm erklärt sich aber vielleicht auch noch durch die Gegenwart von Calciumoxychlorid. Beim Erwärmen der Chlorcalciumfabriklauge mit derjenigen Menge Kalkmilch, die dem sog. zweiten Kalkzusatz entspricht, auf die Temperatur, bei der der Process stattfindet, darauf folgendem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages, bis im Filtrat die Chlorreaction verschwand, enthielt der

---

[1]) In jene Abhandlung (sowie leider auch theilweise in die inzwischen erschienene ausführliche in den Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiss) haben sich einige Ungenauigkeiten eingeschlichen. In der Tabelle S. 1458 muss es heissen in Spalte 3 nicht 2.81 sondern 2.84, in Spalte 5 nicht 18.91 sondern 20.62; in Spalte 7 nicht 1.09 sondern 1.64 und nicht 1.20 sondern 1.41; in Spalte 8 nicht 1.53 sondern 1.58 und nicht 1.86 sondern 1.44; in Spalte 6 nicht 18.72 sondern 24.73, nicht 18.40 sondern 24.82, nicht 16.97 sondern 22.44. — In der Tabelle auf S. 1459 lies Spalte 6 nicht 4.96 sondern 4.26; in Spalte 7 nicht 11.61 sondern 14.12 und nicht 11.55 sondern 18.81.

Niederschlag noch beachtenswerthe Mengen Chlor. Wurde das obenerwähnte Gemisch von Kalk und Chlorcalciumlauge einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so ging der Haupttheil der Masse in einen Brei von prachtvollen, langen, durchsichtigen Nadeln, welche nicht etwa aus Chlorcalcium bestanden, über.

Wichtig für die hier besprochenen Verhältnisse ist die auffallende Thatsache, welche ich zu beobachten Gelegenheit hatte, dass Manganoxydoxydul bei 250—300° Sauerstoff aufnimmt. Die Zunahme betrug nach 1½tägigem Erhitzen fast 20 pCt.

Die verschiedenen Proben, welche zu den weiter unten mitgetheilten Analysen verwandt wurden, entstammten nicht demselben Rundgange der Fabrikation und stimmen daher nicht genau überein. Die bei I) gefundenen Zahlen stehen jedoch untereinander in fast demselben Verhältniss wie die in der ersten Mittheilung (diese Berichte XII, 1454) aufgeführten, sie sind des höheren Wassergehaltes dieser, etwas Calciumchlorid enthaltenden, Proben wegen etwa halb so gross wie jene.

I) Nicht erhitzter und nur wenig gewaschener Weldonschlamm. Die Analysen wurden in derselben Weise wie früher (diese Berichte XII, 1454) angeführt, vorgenommen.

No.	In Säuren unlösliches	MnO_2	MnO	Ca	Mg	Fe_2O_3	CO_2	Cl	SO_4
1)	0.42	36.96	6.80	2.79	0.52	0.68	1.49	0.57	0.16
2)	0.29	36.51	6.72	3.02	0.58	0.60	1.41	0.59	0.14
3)		36.44							

In der ersten Analyse erfordern die 0.16 pCt. SO_4 — 0.07 pCt. Ca, die 0.57 Cl — 0.32 pCt. Ca, die 1.49 CO_2 — 1.35 pCt. Ca, in Summa 1.74 pCt. Ca. Gefunden sind 2.79 pCt. Ca, mithin bleiben 1.05 pCt. Ca. Diese verlangen zur Bildung einer Verbindung $(MnO_2)_2\,CaO$ — 4.57 pCt. MnO_2, die gefundenen 6.80 pCt. MnO beanspruchen, um $(MnO_2)_2\,MnO$ zu bilden, 16.67 pCt. MnO_2, die 0.52 pCt. Mg, um $(MnO_2)_2\,MgO$ darzustellen, 3.78 pCt. MnO_2. Es würden somit in Summa 25.02 pCt. MnO_2 verlangt werden; es sind aber 11.94 pCt. MnO_2 mehr gefunden worden. Da, wie schon im Eingange hervorgehoben, der hier analysirte und besprochene Schlamm schwach alkalisch reagirte, also unverbundenen Aetzkalk oder Calciumoxychlorid enthalten musste, so darf das Vorhandensein von 1.05 pCt. Ca bezw. 1.47 pCt. CaO nicht überraschen.

In der zweiten Analyse erfordern die 0.14 pCt. SO_4 — 0.06 pCt. Ca, die 0.59 pCt. Cl — 0.33 pCt. Ca, die 1.41 pCt. CO_2 — 1.28 pCt. Ca, in Summa also 1.67 pCt. Ca. Da 3.02 pCt. Ca gefunden wurden, so bleiben noch 1,35 pCt. Ca. Diese verlangen zur Bildung von $(MnO_2)_2\,CaO$ — 5.87 pCt. MnO_2, die 6.72 MnO erfordern, um $(MnO_2)_2\,MnO$ zu bilden, 16.47 MnO_2, die 0.58 pCt. Mg, um $(MnO_2)_2$

MgO zu bilden, 4.17 pCt. MnO_2. Es würden somit in Summa 26.51 pCt. MnO_2 verlangt, es sind daher 10 pCt. mehr gefunden.

Der geringe Gehalt von Calciumcarbonat in dem Schlamm erklärt sich nur dadurch, dass die von der Fabrik (Rheinau) angewandte (eingesandte) Manganchlorürlauge Calciumcarbonat zersetzte.

II) Nicht erhitzter und gar nicht gewaschener Schlamm. Die erste der beiden in der folgenden Uebersicht mitgetheilten Analysen wurde mit einer Probe vorgenommen, welche weniger Feuchtigkeit hatte anziehen können, als die später angeführte.

No.	Unlösliches	MnO_2	MnO	Ca	Mg	Fe_2O_3	CO_2	Cl	SO_4
1)	0.65	33.48	15.23	12.19	0.12	0.70	1.96	17.67	0.45
2)	0.16	30·44	13.95	10.81	0.31	1.28	1.60	16.78	0.46
3)	—	—	—	10.40	0.37	—	—	—	—
4)	—	—	—	10.70	0.24	—	—	—	—

Es war interessant, auch die Zusammensetzung des Schlammes vor Zusatz der Endlauge kennen zu lernen, da dieses Produkt, falls die von Weldon aufgestellte Theorie der Manganite richtig sein sollte, in seiner Zusammensetzung die jener Auffassung entsprechenden Formeln nahezu zum Ausdruck bringen musste; das Calciummanganit wäre hier zu erwarten, es konnte noch nicht (durch die Endlauge) zersetzt sein. Eine grosse Schwierigkeit stellt sich der Analyse nur durch die Gegenwart von freiem Calciumhydroxyd in diesem Schlamme entgegen; das Waschwasser reagirt deutlich alkalisch. Eine Entfernung des „unverbundenen" Kalks durch Zuckerlösung — eine solche nahm Kalk aus diesem Produkte auf — schien unzulässig, da ja nicht ausgemacht ist, dass Zucker ein weniger metallfesthaltender Körper als die vermuthete manganige Säure ist. Die Analysen, welche mit einer soweit gewaschenen Probe vorgenommen wurden, dass das Waschwasser nur noch schwache Chlorreaction zeigte (s. d. folgende Tabelle), ergab übrigens, dass auch abgesehen von dem vorhandenen unverbundenen Kalk, oder vielmehr denselben als Bestandtheil einer etwaigen Verbindung gerechnet, dieser Schlamm die zur Deckung der Weldonformel erforderliche Menge Kalk nicht enthielt. Nach Abzug der durch die Kohlensäure, die Schwefel- und Salzsäure in Anspruch genommenen, bleiben noch durchschnittlich 5.53 pCt. Ca. Die durchschnittlich gefundenen 33.25 pCt. MnO_2 erfordern 7.64 pCt. Ca. — In diesem Produkte ist übrigens (s. o.) ganz zweifellos ein Theil des Calciums als sogenanntes Oxychlorid vorhanden.

No.	MnO_2	MnO	Fe_2O_3	Ca	Mg	CO_2	Cl	SO_4
1)	33.18 pCt.	7.24	0.69	7.14	0.89	1.30	0.17	0.82 [1])
2)	33.31 -	7.35	0.66	7.05	0.83	1.41	—	—

[1]) Den etwas hohen SO_4-gehalt werde ich, sobald ich wieder im Besitz von Material bin, controliren.

Ausser der in der früheren Mittheilung (d. B. XII, 1454) erwähnten Verbindung von Gorgeu haben u. A. Schönbein (Journ. für prakt. Chemie LXXIV, 325), Fremy (Compt. rend. 475 u. 1231), Laspeyres (Journ. f. prakt. Chemie, N. F. XIII, 176) und Guyard (Bull. soc. chim. VI, 89) dem MnO_2 saure, zum Theil auch basische Eigenschaften beigelegt. Davon wird in einer späteren Abhandlung ausführlicher die Rede sein. Hier möge nur noch einer von Rammelsberg (d. B. VIII, 232) beschriebenen Verbindung, die man durch Glühen von Calciumhypermanganat und Auswaschen des Rückstandes erhält und der Rammelsberg die Formel: $(MnO_2)_5K_2O$ gab, gedacht werden. Morawski und Stingl (Journ. für Chemie 126, 94) fanden statt der von der Formel verlangten 14.74 pCt. Kalium nur 10.70, 11.13, 10.07, 10.12 und legten dem Körper die Formel $Mn_4KH_3O_{10}$ bei. Sie heben hervor, wie schwer die Verbindung auszuwaschen, wie hartnäckig sie Alkali festhalte. Ich arbeitete mit dreimal umkrystallisirtem Kaliumhypermanganat, kochte den durch Glühen in einer Platinschale erhaltenen Körper sehr lange aus und erhielt dann noch geringere Mengen Alkali als Morawski und Stingl (s. die folgende Tabelle). Dabei wurde gleichzeitig das Vorhandensein kleiner Mengen von Kalk beobachtet. Analyse 3) wurde mit nicht erhitzter Substanz ausgeführt, um die Aufnahme von Sauerstoff beim Erwärmen auszuschliessen. Die Probe war auch absichtlich weniger lange ausgewaschen als die früheren.

No.	MnO_2	Ca	K	Rammelsberg's Formel verlangt pCt. K
1)	82.56	0.60	8.07	14.84
2)	82.11	—	7.82	14.76
3)	68.10	—	9.28	12.24

Wenn die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen auch vielfach im Widerspruch mit den Untersuchungen stehen, welche die Existenz einer „manganigen Säure“ beweisen sollen, so halte ich diese Frage dennoch für eine noch offene.

---

14. Jul. Post: Beiträge zur Kenntniss der freiwilligen Oxydation des Manganhydroxyduls, im Hinblik auf die (Braunstein-) Mangandioxydregenerationsverfahren.

(Eingegangen am 18. Dec. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Mittheilung.

In einer ersten Mittheilung[1]) (diese Berichte XII, 1537) habe ich einige vorläufige Beobachtungen mitgetheilt, welche zur Feststellung

[1]) In jener Abhandlung ist S. 1539 angegeben, dass ein Vergleich der Bunsen'schen Jod- mit der Eisenoxydulsulfatmethode einen Unterschied von nahezu 8 pCt. zu Ungunsten der letzteren ergeben hätte. Ich setzte voraus, dass diesem

der günstigsten Bedingungen für die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls unternommen wurden, um auf Grund derselben eine Klarstellung der bei der sogenannten Braunsteinregeneration stattfindenden und noch nicht erklärten Vorgänge zu versuchen. Es hatte sich dabei hauptsächlich ergeben, dass ein Pressen der Luft an die Manganhydroxydultheilchen, wie Weldon es anwendet, zur Erlangung einer befriedigenden Ausbeute nicht erforderlich ist.

Um darüber Aufschluss zu erlangen, ob der als Ueberschuss zugesetzte Kalk nur zur Absorption des atmosphärischen Kohlendioxyds diene, wurden zwei gleich grosse Glascylinder mit der gleichen Menge reiner Manganchlorürlauge und darauf mit der gleichen Menge reiner Kalkmilch (im mässigen Ueberschuss) beschickt. Durch den Inhalt des einen Cylinders wurde nun ein Strom reinen Sauerstoffs geleitet, der andere Cylinder wurde verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach etwa ½ Stunde, während welcher die Farbe der mit Sauerstoff behandelten Mischung dunkler und dunkler geworden war (die andere färbte sich viel weniger), zeigte das Filtrat einer Probe keine alkalische Reaction mehr, während die Mischung im anderen Cylinder selbst am anderen Tage noch stark alkalisch reagirte. Das atmosphärische Kohlendioxyd konnte somit das Verschwinden der alkalischen Reaction nicht bewirkt haben.

Da nun aber zweifellos beim Behandeln von Manganhydroxydultheilchen, welche in einer nicht zuviel Alkali (oder Kalk) enthaltenden Flüssigkeit schwimmen, mit Luft die alkalische Reaction verschwindet und bei Zusatz neuer kleiner Mengen von Alkali immer wieder verschwindet, so lange der Oxydationsprocess fortdauert, so lag der Gedanke nahe, dass beim Fällen des Manganhydroxyduls durch Aetzkali bezw. Calciumhydroxyd zunächst ein Manganoxychlorür entstehe, dessen Oxydation leichter von statten gehe, wenn eine zur Fortnahme der bei dem Oxydationsprocesse entstehenden Menge Salzsäure erforderliche Menge Alkali oder Kalk zugegen sei. In der That ist es mir gelungen nachzuweisen, dass beim Fällen von Manganchlorür durch Alkali oder Kalk der Niederschlag, wenn man einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet, erhebliche Mengen von Chlor — unter ungünstigen Bedingungen 5 pCt. (auf das Mangan bezogen) — enthält. Luft und Waschwasser wirken zersetzend auf das Oxychlorür ein; man muss aus diesem Grunde beim Abfiltriren und Auswaschen des Nieder-

---

Ergebniss keine weitere Giltigkeit als eben für die bei meinen damaligen Versuchen waltenden Bedingungen beigemessen werden dürfe. Da ich hierin geirrt habe, möchte ich diese Beschränkung ausdrücklich aussprechen. Der Grund, dass ich so erheblich viel höhere Resultate beim Titriren mit Chamäleon erhielt, liegt einfach darin, dass ich gezwungen war, bei Gegenwart von relativ sehr grossen Mengen Salzsäure, in starker Concentration und bei hoher Temperatur (das Mangandioxyd löste sich sonst nicht) zu arbeiten — alles Umstände, von denen jederzeit bekanntlich die Genauigkeit der fraglichen Methode beeinträchtigt wird.

schlages stets zu niedrige Zahlen erhalten. Ich habe daher zur Ermittelung der vorhandenen Menge Chlor eine reine Manganchlorürlösung von bekanntem Gehalt durch Normalalkalilauge genau im Molekularverhältniss (bis zur vollständigen Fällung des Mangans ohne Alkaliüberschuss) umzusetzen gesucht und aus dem Minderverbrauch an Alkali die vorhandene Menge Chlor berechnet. Die Versuche ergaben bislang 8 pCt. Chlor (auf das Mangan bezogen); sie sind noch nicht abgeschlossen.

Dass es nicht Alkali- oder Calciumchlorid sei, welches vom Manganhydroxydul festgehalten werde, beweist ein Versuch, bei dem die Manganchlorürlösung genau mit Kalkmilch bis zum Neutralisationspunkt zersetzt wurde. Der bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser heiss gewaschene Niederschlag enthielt 4 pCt. vom vorhandenen Mangan, Chlor und keine Spur von Calcium. — Dass sich das Festhalten von Chlor nicht auf eine, schlecht auswaschbaren Niederschlägen überhaupt zuzuschreibende Eigenthümlichkeit zurückführen lasse, glaube ich dadurch nachgewiesen zu haben, dass ich Aluminiumhydroxydul aus einer Natriumaluminatlösung in der Kälte (also unvollständig) mit Ammonchlorid fällte und den Niederschlag dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat auswusch; der Niederschlag enthielt dann keine Spur von Chlor.

Das Vorhandensein von Manganoxychlorüren ist auch zu beobachten, wenn man Manganchlorür so stark glüht, dass ein Theil des Salzes zersetzt wird; zieht man dann das Glühprodukt mit wenig Wasser aus, so erhält man eine mehr oder weniger dunkelrothe, nach dem Filtriren vollständig klare Lösung. Wird diese stark mit Wasser verdünnt, so scheidet sich mehr und mehr von einer rothbraunen Substanz ab, welche ein Oxychlorür des Mangans darstellen muss, denn beim Auswaschen derselben (nach dem Abfiltriren) ist die Manganreaction im Waschwasser längst verschwunden, wenn sich eine Chlorreaction noch deutlich erkennen lässt.

Die Bildung von Manganoxychlorür gestattet eine einfache Erklärung der sogenannten rothen Charge, welche beim Weldonprocess eintritt, wenn Sauerstoff mit dem Manganhydroxydul in Berührung gelangt, ohne dass Kalk oder wenigstens ausreichende Mengen desselben vorhanden sind. Das Manganhydroxydul erlangt dann statt einer schwarzen nur eine rothe bis rothbraune Farbe, die sich auch bei nachträglichem Kalkzusatz und fortgesetztem „Blasen“ nicht ändert und das Merkmal für einen sehr niedrigen Gehalt an sogenanntem disponiblen Sauerstoff ist. Ich fand die rothe Charge (nach hinreichendem Auswaschen) fast chlorfrei. Der Sauerstoff musste das Chlor als Salzsäure aus dem Molekül, in welches er selbst, wahrscheinlich ein anhydridartiges Oxyd erzeugend, sich einschob, herausgedrängt haben. Ein nachträglicher Kalkzusatz konnte somit nichts

nützen. War meine Deutung richtig, so musste während der Bildung einer „rothen Charge“ Salzsäure, oder, da Manganoxydul, bezw. Manganhydroxydul zugegen, Manganchlorür entstehen. Der Versuch bestätigte dies.

Die sogenannte dicke oder steife Charge entsteht, wenn zuviel Kalk zugesetzt und nicht stark genug geblasen wird. Es ist mir nicht möglich gewesen, aus dem Betrieb eine solche Charge, wie sie in den bezüglichen Berichten beschrieben wird, zu beziehen. Ich habe jedoch bei der Nachahmung des Verfahrens im kleinen sehr ähnliche Erscheinungen beobachtet und glaube auch die im Betrieb sich zeitweilig einstellenden mit der Bildung von Calciumoxychlorid zuschreiben zu dürfen. Wenn ich zu der (der Fabrik Rheinau entstammenden) Chlorcalciumlauge die doppelte Menge gelöschten Kalks setzte, als dem üblichen Kalküberschuss entspricht, und dann auf die Betriebstemperatur (ungefähr 60°) erwärmte, so bildete sich eine im Vergleich zu einer gleich concentrirten Kalkmilch breiige Masse, die, abfiltrirt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser mit heissem Wasser gewaschen, etwa 1.37 pCt. von dem vorhandenen Calcium Chlor enthielt. Der grösste Theil des Oxychlorids dürfte durch das heisse Wasser zersetzt sein, denn auch bei Zusatz von kleineren Kalkmengen zu dem gleichen Maass der Chlorcalciumfabriklauge schieden sich bei starkem Abkühlen prachtvolle Krystalle von Calciumoxychlorid ab. Die Gegenwart solcher, „dem Chlorblei ähnlichen Krystalle“ wurde mir als charakteristisch für die dicke Charge in Fabrikantenkreisen bezeichnet. Es ist nicht überraschend, dass bei mangelndem Blasen, d. h. bei mangelnder Bewegung die Krystalle wachsen und — gleichsam verfilzt mit dem schleimigen Manganhydroxydultheilchen — die steife Beschaffenheit der Masse vergrössern werden. Auch ist die Thatsache leicht erklärlich, dass im Anfange des Betriebs die Gefahr steifer Chargen grösser ist als später. Im Anfange enthält der „Oxydiser“ weniger Calciumchlorid als später, da der Schlamm, wenngleich gewaschen, doch immer beträgliche Mengen dieser Verbindung in die Chlortröge mitführt und dadurch später bei der Regeneration die Lösung von Calciumhydroxyd unterstützt.

Ich betrachte diese Untersuchung als keineswegs abgeschlossen und werde die näheren Ausführungen, sowie die analytischen Belege bei der ausführlichen Veröffentlichung mittheilen.

15. Jul. Post: Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phosphate, namentlich Calciumphosphat im Hinblick auf die Fabrikation von Superphosphat.

(Eingegangen am 18. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Mittheilung.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Calciumphosphat, besonders von 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat ist mehrfach Gegenstand der Erörterung gewesen. Da einige in neuester Zeit veröffentlichte Abhandlungen diese Frage berühren, so mag es gestattet sein, über die vorläufigen Ergebnisse einer in der Ausführung begriffenen eingehenderen Untersuchung hier kurz zu berichten. Kolb (Compt. rend. 78, 825) gelangt zu der, meist getheilten Ansicht, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat zunächst, in einem ersten Abschnitte, eine der angewandten Menge Schwefelsäureäquivalente von Phosphorsäure (also 2 Mol.) frei würde und dass dann in einem zweiten, weit langsamer verlaufenden Zeitraume die Phosphorsäure auf bis dahin unangegriffenes Tricalciumphosphat unter Bildung von Monocalciumphosphat einwirke, während ja auch die Möglichkeit vorliegt, dass sofort Monocalciumphosphat gebildet wird.

Kolb stützt seine Ansicht auf indirecte Schlüsse und auf eine Analyse, welche übrigens auch eine Deutung im anderen Sinne zuliesse. Er fand nämlich beim Vermischen von Tricalciumphosphat und Schwefelsäure von 53° B. [67 — 68 pCt. $SO_2(OH_2)$] im Verhältniss von 1 zu 2 Mol. einige Augenblicke nach der Mischung 49 pCt. von der überhaupt vorhandenen Phosphorsäure. Er hätte, falls die Umsetzung ganz in seinem Sinne verlaufen wäre, 66.67 pCt. finden müssen.

Die Art, wie Kolb den Versuch angestellt hat, entspricht allerdings dem Verfahren in der Praxis; aber in beiden Fällen liegen die Umstände eigentlich so, dass die Wechselwirkung zwischen den Schwefelsäure- und den Tricalciumphosphatmolekülen nicht in dem beabsichtigten Verhältniss — zwei Moleküle von jener, ein Molekül von diesem — verlaufen kann. Beim Vermischen von Schwefelsäure von 53° B. [67 — 68° pCt. $SO_2(OH)_2$] mit Tricalciumphosphat in dem gedachten Verhältniss entsteht ein so dicker, steifer Brei, dass eine grosse Anzahl von Tricalciumphosphatmolekülen überhaupt gar nicht mehr mit Schwefelsäure in Berührung kommen kann, die letztere ist vorher mit den ihr zunächst liegenden Phosphatmolekülen in Umsetzung getreten und der Vorgang entspricht vielmehr der Formel:

$$3SO_2(OH)_2 + (PO)_2(O_2Ca) = 2PO(OH)_3 + 3SO_2 . O_2Ca.$$

Die so frei gewordene Phosphorsäure wird nun auf das unangegriffene Phosphat einwirken.

Ich habe mich zunächst bemüht, die Verhältnisse herauszusuchen, unter denen die Bewegung der Moleküle eine möglichst leichte und freie und die Wechselwirkung daher, soweit dies zu erreichen, in dem beabsichtigten Molekularverhältniss verlaufe und habe dann versucht, festzustellen, wie weit Concentration der Säure, Temperatur und Zeitdauer auf den Gang der Reaction von Einfluss sei.

Da die Veröffentlichung der Ergebnisse nach Abschluss der Versuche im Zusammenhange wünschenswerth erscheint, so sei heute nur mitgetheilt, dass eine verhältnissmässig verdünnte Schwefelsäure, nämlich eine solche von 19.8 pCt. $SO_2(OH)_2$, welche eine rasche und vollständige Durchmischung mit dem Tricalciumphosphat gestattete — es entstand ein sehr dünner Brei — noch concentrirt genug war, um innerhalb kurzer Frist ($\frac{1}{2}$ — 2 Minuten) vollständig in Reaction zu treten, der alkoholische Auszug des Reactionsproduktes enthielt keine oder nur kaum bemerkbare Mengen von Schwefelsäure. Dabei wurden 54.45, 55.66, 57.1, 58.75, 61.2 pCt. (theoretisch möglich sind 66.67) der vorhandenen Phosphorsäure gefunden. Diese Ergebnisse sind unter verschiedenen Verhältnissen (verschiedene Temperatur, Reactionsdauer u. s. w.) erhalten. Sie machen es höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat wirklich zunächst die äquivalente Menge Phosporsäure abgeschieden wird und dann auf unangegriffenes Tricalciumphosphat zersetzend einwirkt. Die Stärke der angewandten Schwefelsäure war genau durch Titrirung mit Normalnatronlauge festgestellt. Das Calciumphosphat enthielt über Schwefelsäure getrocknet 34.33 pCt. Ca. Die Formel $(PO)_2(O_2Ca)_3, 2H_2O$ verlangt 34.69 pCt. Ca.

Ich werde diese Versuche fortsetzen und später auch auf andere Phosphate, namentlich diejenigen, welche das sog. Zurückgehen der Phosphorsäure bedingen, ausdehnen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

16. A. Michaelis und P. Becker: Ueber Monophenylborchlorid und die Valenz des Bors.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Bor, das bisher allgemein als ein dreiwerthiges Element betrachtet wurde, ist in neuerer Zeit auch als fünfwerthig angesprochen worden. Frankland [1]) stellte durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäthyläther eine bei 110—113° constant siedende Verbin-

[1]) Proceed. of the Roy. Soc. 25, 165.

dung von der Zusammensetzung, $B_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_5$, dar, in welcher er das Bor als fünfwerthig anzunehmen geneigt ist, und C. Councler [1]) erhielt ein Boroxychlorid, $BOCl_3$, welches noch mehr für die Fünfwerthigkeit des Bors spricht. Dieses Oxychlorid wurde bei Gelegenheit der Darstellung von Borchlorid durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Kohle und Borsäureanhydrid erhalten, ohne dass jedoch die Umstände seiner Entstehung mit Sicherheit angegeben werden konnten.

Bei der Untersuchung der phenylirten Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe des einen von uns hat sich allgemein herausgestellt, dass die freien Valenzen eines Chlorides durch Eintritt einer Phenylgruppe an Stelle von Chlor deutlich hervortreten. Phosphorchlorür, das sich nur schwer mit Brom verbindet, addirt leicht Brom, wenn ein Atom Chlor durch Phenyl ersetzt wird und ebenso nimmt das Monophenylarsenchlorür leicht Chlor auf, während das Arsentrichlorid sich nicht mit Chlor verbindet. Es erschien danach nicht uninteressant, ein Monophenylborchlorid darzustellen, und dies hinsichtlich seiner Additionsfähigkeit gegen Chlor zu untersuchen.

Chlorbor wirkt auf Quecksilberdiphenyl bei einer Temperatur von 180—200° im zugeschmolzenen Rohr leicht ein unter Bildung von Monophenylborchlorid und Quecksilberchlorid:

$$2BCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2C_6H_5BCl_2 + HgCl_2.$$

Das Monophenylborchlorid ist eine farblose, sich leicht röthlich färbende Flüssigkeit, die bei 175° siedet, an der Luft ähnlich wie Chlorbor raucht und sich mit Wasser unter Zischen zersetzt. Bei niedriger Temperatur erstarrt es und schmilzt gegen 0°.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Chlor zu dem Phenylborchlorid, so wird es nicht absorbirt, und nur eine geringe Menge des Chlorids in Chlorbor und Monochlorbenzol zersetzt:

$$C_6H_5BCl_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl + BCl_3.$$

Lässt man dagegen Chlor auf durch eine Kältemischung abgekühltes, erstarrtes Phenylborchlorid einwirken, so wird das Chlor lebhaft aufgenommen, indem das Chlorid sich allmälig verflüssigt. Der Verlauf der Einwirkung wird am besten durch folgende quantitativen Versuchsresultate wiedergegeben:

3.9 g Phenylborchlorid wurden in einem geeigneten Apparat auf — 18° abgekühlt und dann Chlor eingeleitet. Die Gewichtsaufnahme wurde in der Weise bestimmt, dass der Apparat mit der Kältemischung gewogen wurde, wobei ein diesem ungefähr gleiches, ebenfalls mit Kältemischung gefülltes Gefäss, als Tara diente.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 18, 399.

Es war dabei das zugelegte Gewicht beim Beginn des Versuchs $3^h\,50^m = 95.1$ g und bei

$4^h\,12^m$	97.5 g
$4^h\,34^m$	97.8 g
$4^h\,57^m$	98.1 g.

Es hatten also 3.9 g des Chlorids 3.0 g Chlor aufgenommen. Es wurde nun ein langsamer Strom trockener Kohlensäure durch das wie vorher abgekühlte Chlorid hindurchgeleitet. Es betrug nun das zugelegte Gewicht:

$5^h\,13^m$	97.2 g
$5^h\,45^m$	96.5 g
$6^h\,13^m$	96.4 g.

Es hatte also die Flüssigkeit von $4^h\,57^m$ bis $5^h\,13^m$ d. h. innerhalb 16^m 0.9 g, dann innerhalb 32^m 0.7 g und darauf innerhalb 28^m 0.1 g Chlor verloren, die bleibende Gewichtsaufnahme betrug 1.3 g. Beim Herausnehmen der Flüssigkeit aus der Kältemischung entwich aus derselben Chlorbor und freies Chlor, während Phenylborchlorid und Monochlorbenzol zurückblieben. Die Menge des letztern ergab sich zu 2 g, welchem 2.8 g Phenylborchlorid oder 71.8 pCt. der angewandten Menge entsprechen.

Wenn das Phenylborchlorid 2 Atome Chlor aufgenommen hatte, so mussten 3.9 g Chlorid 1.7 g Chlor aufgenommen haben, während, wie schon angegeben, eine bleibende Gewichtszunahme von 1.3 beobachtet wurde. Bedenkt man aber, dass während der Operation, die über 2 Stunden dauerte, durch die Flüssigkeit fortwährend ein Gasstrom hindurchging, der nothwendig etwas derselben, namentlich etwas des leicht flüchtigen Chlorbors mitnehmen musste, so erscheint die beobachtete Zahl der berechneten ziemlich nahe. Es war dann ein Phenylbortetrachlorid, $C_6H_5BCl_4$, gebildet, welches sehr leicht in Borchlorid und Monochlorbenzol einerseits, und in Borphenylchlorid und freies Chlor andererseits zerfällt,

$$C_6H_5BCl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3,$$
$$C_6H_5BCl_4 = C_6H_5BCl_2 + Cl_2.$$

Die erste Zersetzung entspricht der des Arsenmonomethyltetrachlorids in Chlormethyl und Arsenchlorür:

$$CH_3AsCl_4 = CH_3Cl + AsCl_3.$$

Da Chlor bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht zersetzend auf Phenylborchlorid einwirkt, so spricht das Zerfallen bis über $\frac{2}{3}$ in Chlorbor und Monochlorbenzol für die Bildung von $C_6H_5BCl_4$. Bei einfach zersetzender Wirkung des Chlors musste die Zersetzung in der Kälte eine geringere sein, als bei gewöhnlicher Temperatur, während das umgekehrte der Fall ist.

Wir glauben zwar nicht durch die mitgetheilten Beobachtungen die Pentavalenz des Bors erwiesen, aber doch sie sehr wahrscheinlich ge-

macht zu haben. Erst durch das Verhalten von Chlor gegen ein Diphenylborchlorid, welches eine stabilere Verbindung, $(C_6H_5)_2BCl_3$, ergeben müsste, lässt sich darüber Gewissheit erhalten.

Mit Wasser giebt das Monophenylborchlorid Monophenylborsäure, die aus heissem Wasser leicht in verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten wird. Mit Untersuchung desselben sind wir beschäftigt.

Karlsruhe, den 19. December 1879.

---

17. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber Carbonsäuren des Pyridins.

(Eingegangen am 12. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir erlauben uns heute der Gesellschaft die Fortsetzung unserer Untersuchungen über Pyridincarbonsäuren mitzutheilen, welche wir einerseits aus den Chinaalkaloiden, andrerseits aus dem Chinolin erhalten haben.

Bereits in unserer letzten Notiz[1]) wurde einer Dicarbopyridinsäure gedacht, welche aus der durch Oxydation der Chinaalkaloide erhaltenen Tricarbopyridinsäure[2]) durch Erhitzen auf 185—190° entsteht. Dabei färbt diese sich braun, während Kohlensäure entweicht. Hat einmal diese Abspaltung stattgefunden, so nimmt die Substanz bei weiterem Erhitzen nur langsam an Gewicht ab. Die auftretende Kohlensäure wurde quantitativ bestimmt und nachgewiesen, dass die Reaction sehr annähernd den durch die Gleichung

$$C_8H_5NO_6 = C_7H_5NO_4 + CO_2$$

ausgedrückten Verlauf nimmt.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle, wird diese Dicarbopyridinsäure meist in Nadeln erhalten. Zuweilen tritt sie auch in kleinen, rautenförmigen Blättchen auf, welche sich durch abermalige Krystallisation leicht in die andere Form umwandeln lassen.

Die Säure enthält kein Krystallwasser. Im Capillarrohr langsam erhitzt, schmilzt sie bei 250° unter Kohlensäureentwickelung. Sie ist schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, und giebt mit Eisenvitriol keine Färbung.

Dampft man die Säure mit überschüssigem Kalkhydrat ein und destillirt das Gemenge, so erhält man ein stark nach Pyridin riechendes Destillat.

Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze lassen vermuthen, dass sie identisch ist mit der zuerst von Weidel[3]) als Cinchomeron-

---

[1]) Diese Berichte XII, 748.
[2]) Diese Berichte XII, 158.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 178, 96.

säure beschriebenen Säure, welche später von Weidel und von Schmidt[1]) als eine Dicarbopyridinsäure erkannt wurde. Diese zeigt denselben Schmelzpunkt und krystallisirt ebenfalls in Nadeln. Auch die gleich zu beschreibenden Baryt- und Kalksalze stimmen in Krystallform und nahezu auch in Betreff des Wassergehalts der lufttrocknen Substanz überein. Um einen Vergleich mit den von genannten Forschern erhaltenen Resultaten zu ermöglichen, geben wir hier jetzt schon unsere analytischen Zahlen.

Bei der Säure wurden in 100 Theilen erhalten:

					$C_7H_5NO_4$
C	50.4	50.1	—	—	50.3
H	3.0	3.2	—	—	3.0
N	—	—	9.1	9.0	8.4.

Das neutrale Barytsalz wird durch Versetzen der mit Kali neutralisirten Säurelösung mit Chlorbarium in der Form von concentrisch gruppirten, schwer löslichen Nadeln erhalten.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde das lufttrockne Salz bei 200—210° erhitzt; in 100 Theilen wurden erhalten:

				$C_7H_3NO_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	8.6	8.2	8.3	8.2.

Weidel fand, bei 190° trocknend, 7.6 und 7.34 pCt. Wasser.

Das getrocknete Salz gab in 100 Theilen:

		$C_7H_3NO_4Ba$
C	27.8	27.8
H	1.2	1.0
Ba	45.2	45.4.

Das Kalksalz wurde wie das Barytsalz bereitet; es ist leichter löslich als dieses, und krystallisirt in schönen Prismen, deren Messung Herr Arzruni gütigst übernommen hat.

Das lufttrockne Salz verlor erst bei 200—210° sein Krystallwasser vollständig. Gefunden wurden in 100 Theilen:

			$C_7H_3NO_4Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	23.4	23.6	23.5.

Weidel und v. Schmidt fanden 21.96 pCt. Wasser[2]); Weidel 22.99 und 23.62 pCt.

Das getrocknete Salz enthielt in 100 Theilen:

				$C_7H_3NO_4Ca$
N	7.3	—	—	6.8
Ca	—	19.6	19.3	19.5.

Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Kali neutralisirten Säure-

[1]) Diese Berichte XII, 1145.

[2]) In ihrer Abhandlung wird für dieses Salz eine Formel mit $3H_2O$ aufgestellt; irrthümlicherweise wird der sich daraus ergebende Wassergehalt mit 21.28 statt mit 20.8 pCt. angegeben.

lösung einen weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, der das normale Salz darstellt; dasselbe ist krystallwasserfrei und lieferte bei der Analyse in 100 Theilen:

		$C_7H_3NO_4Ag_2$
Ag	56.4	56.7.

Auch Weidel beschreibt dieses Silbersalz als weissen Niederschlag; da er über Krystallwasser keine Angaben macht, ist zu vermuthen, dass er ebenfalls keines enthielt.

Löst man dagegen die Säure in kochendem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, so wird durch Silbersolution eine weisse, krystallinische Verbindung gefällt, welche das saure Salz darstellt.

In 100 Theilen wurden gefunden:

		$C_7H_4NO_4Ag$
Ag	39.3	39.4.

Das Kupfersalz beschreibt Weidel als himmelblauen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, welcher in der unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure bereiteten, wässerigen Lösung seiner Säure durch essigsaures Kupfer erzeugt wird, und fast ganz unlöslich in Wasser ist. — Versetzt man die Lösung unserer Säure in Wasser, mag dieselbe mit oder ohne Zusatz von etwas Essigsäure bereitet sein, mit essigsaurem Kupfer, so entsteht in der lauwarmen Flüssigkeit eine hellblaue Trübung, die beim Erhitzen zunimmt, sich aber beim Erkalten vollständig löst. Beim Stehen setzt sich aus der klar gewordenen Lösung ein dunkelblauer, schön krystallisirter Niederschlag ab, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Weidel hat aber wahrscheinlich nur den erstgenannten Niederschlag beobachtet; vielleicht auch ist die Verunreinigung, welche, wie er angiebt[1]), seiner Säure anhaftete, Ursache, dass der Niederschlag sich in der Kälte nicht vollständig löste. Wir glauben deshalb bis auf Weiteres unsere Säure als identisch mit Weidel's Cinchomeronsäure ansehen zu müssen.

Auch die bei der Reduction der Säure mit Natriumamalgam und nachheriger Destillation des erhaltenen Produkts gemachten Beobachtungen sprechen für diese Auffassung. Wir verfuhren dabei genau nach der von Weidel und v. Schmidt gegebenen Vorschrift und erhielten nach zweimaligem Umkrystallisiren eine stickstofffreie Pyrosäure, deren Schmelzpunkt bei 94—97° lag. Weidel und v. Schmidt geben ihn als bei 90° liegend an. Die Abweichung wird wohl durch nicht vollständige Reinheit unserer Substanz verursacht sein.

Wir machen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass schon fünf von den sechs bei Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel möglichen Dicarbopyridinsäuren bekannt sind. Eine ist die

[1]) Vgl. diese Berichte XII, 1150.

α-Säure, welche von Dewar[1]) durch Oxydation von angeblich reinem Picolin[2]) zuerst erhalten wurde, zwei andere, die β- und die γ-Säure erhielt Ramsay[3]) neben der α-Säure aus Lutidin, die vierte ist die Cinchomeronsäure, während die fünfte von uns[4]) durch Oxydation von Steinkohlentheerchinolin dargestellt wurde. Wahrscheinlich ist die von König[5]) aus Cinchoninchinolin dargestellte Säure mit dieser identisch.

Wie schon erwähnt, schmilzt unsere Säure unter Kohlensäureentwickelung. Um die dabei entstehenden Produkte zu erforschen, wurde sie in kleinen Retorten so lange geschmolzen erhalten, bis die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hatte und dann destillirt. Etwas Kohle bleibt dabei zurück.

Das nach Pyridin riechende, feste Destillat liefert beim Umkrystallisiren aus viel Wasser eine meist in Warzen krystallisirende Säure, welche bei 275° noch nicht schmilzt und der Analyle zufolge eine Monocarbopyridinsäure ist.

Diese Säure, der wir den Namen Pyrocinchomeronsäure beilegen, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, während Eisenvitriol keine Reaction in der wässerigen Lösung der Säure erzeugt. Sie liefert eine in grossen, glänzenden Krystallen ausfallende Salzsäureverbindung, für welche mit der Formel $C_6H_5NO_2 . HCl$ stimmende Zahlen erhalten wurden. Das Platindoppelsalz ist lufttrocken nach der Formel $(C_6H_5NO_2)_2\,2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt; das Krystallwasser entweicht bei 110—115°. Es bildet schöne, rothe Krystalle, welche dem entsprechenden Salz der Nicotinsäure sehr ähnlich sind.

In der Mutterlauge, aus der die Pyrocinchomeronsäure erhalten wurde, befindet sich eine andere Säure, deren Reindarstellung viele Mühe gekostet hat, und von der wir auch jetzt nicht bestimmt behaupten können, dass sie mit der Nicotinsäure identisch ist, da die Beschaffung von genügenden Mengen Material mit grossem Zeitaufwand verknüpft ist. Zur Isolirung derselben wurden die in abs. Alkohol schwer lösliche Salzsäureverbindung dargestellt, diese in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurem Kupfer das Kupfersalz dargestellt, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; das Filtrat lieferte eine stickstoffhaltige Säure, welche bei 226° schmolz und in der charakteristischen Form der Nicotinsäure krystallisirte. Wir hoffen, diesen Gegenstand bald in's Klare bringen zu können.

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1871, 116.
[2]) Vgl. Weidel, diese Berichte XII, 1992.
[3]) Journ. Chem. Soc. March 1879.
[4]) Diese Berichte XII, 747.
[5]) Diese Berichte XII, 988.

In einer vorigen Notiz[1]) theilten wir mit, dass die durch Oxydation des Chinolins erhaltene Dicarbopyridinsäure sich vor dem Schmelzen zersetzt, und wiesen darauf hin, dass vielleicht dabei Nicotinsäure entstehe; es liegt nämlich der Schmelzpunkt der ersteren Säure bei 222—225°, während die zweite bei 225—227° schmilzt. Diese Vermuthung hat sich bestätigt; am zweckmässigsten wird die Dicarbosäure einige Zeit auf 150—160° erhitzt; es entweicht Kohlensäure, deren Menge, einem besonders angestellten quantitativen Versuch zufolge, fast genau in Uebereinstimmung ist mit der von der Gleichung

$$C_7H_5NO_4 = C_6H_5NO_2 + CO_2,$$

verlangten.

Die Substanz färbte sich dabei kaum, wenn man nicht höher als auf die angegebene Temperatur erhitzt. Beim nachherigen Lösen in Wasser bleiben geringe Mengen von Kohle zurück.

Die entstandene Säure ist Nicotinsäure, der nur Spuren von niedriger schmelzenden Substanzen beigemengt sind. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 225—227° und giebt bei der Analyse die für die Nicotinsäure geforderten Zahlen. Ihre Identität mit dieser wurde ferner durch die Untersuchung der schön krystallisirenden Kalksalze und Platindoppelsalze bestätigt; unsere Resultate stimmen vollkommen mit denen überein, welche Laiblin[2]) bei den betreffenden Salzen der Nicotinsäure erhalten hat.

Zum Schluss sei bemerkt, dass mit der Auffindung der Pyrocinchomeronsäure die drei nach der Körner'schen Pyridinformel möglichen Monocarbopyridinsäuren bekannt sind, da ausser der Nicotinsäure noch die Picolinsäure[3]) als solche erkannt ist.

Rotterdam/Amsterdam, im Januar 1880.

---

18. H. Weidel und G. L. Ciamician: Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

(Eingegangen am 12. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

II. Die nicht basischen Bestandtheile.

(Der k. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 9. October 1879, im Auszuge mitgetheilt von den Verfassern.)

Th. Anderson[4]) hat in einer Reihe von Abhandlungen die Resultate seiner Untersuchungen über die basischen Bestandtheile des sogenannten animalischen Theers veröffentlicht. Trotzdem er diesen

---

[1]) Diese Berichte XII, 747.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 196, 129.
[3]) Weidel, diese Berichte XII, 1989.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 70. 82, 84. 44, 94. 358, 105. 335, 158. 270.

Theil so erschöpfend behandelt, so theilt er über die Hauptmasse des Theers, welche nicht basische Eigenschaften besitzt, doch nur äusserst wenig mit.

Die Resultate der folgenden Untersuchung werden zeigen, dass die nicht basischen Bestandtheile des Thieröls nur zum Theil in der von Anderson vermutheten Weise zusammengesetzt sind.

Als Material für unsere Untersuchung diente Knochentheer, welcher mehrmals umdestillirt, hierauf mit Säuren und dann mit Wasser ausgeschüttelt war, aus welchem also alle Basen vollständig entfernt und der, wie schon anderen Ortes [1]) erwähnt wurde, in drei Fractionen getheilt war, es sind folgende:

I. von 98° bis 150°,
II. von 150° bis 220°,
III. von 220° bis über 360°.

Untersuchung der Fraction I.

Zunächst beabsichtigten wir eine Trennung der einzelnen Individuen durch Fractioniren zu erzielen, allein sowohl diese, als auch die Partien II. und III. erwiesen sich als unentwirrbare Gemische.

Wir wollen die einzelnen Versuche, die wir anstellen mussten, um einen Weg zu finden, nicht erst ausführlich beschreiben, sondern gleich das Verfahren angeben, nach welchem es uns gelungen ist, einzelne Verbindungen aus dem Theer theils zu isoliren, theils die Existenz derselben aus deren Umwandlungsprodukten ausser Zweifel zu stellen.

Jede der drei Fractionen wurde nochmals destillirt, hierauf mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, dann mit Aetzkali, bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, und endlich der Rest durch Fractioniren getrennt.

Die Fraction I. gab beim Ausschütteln mit Aetzlauge an dieselbe nichts ab, weswegen wir dieselbe sofort mit gepulvertem Kalihydrat anhaltend im Sieden erhielten. (Diese Operation führten wir in einer circa 15 l fassenden kupfernen Retorte aus.) Hierbei entweichen Ströme von Ammoniak. Nach mehreren Stunden mässigt sich die Entwickelung des Gases und der Retorteninhalt erstarrt beim Abkühlen zu einer weichen, von Krystallen durchsetzten Masse, welche zum Theil in Wasser sehr leicht löslich ist und dadurch von dem unangegriffenen Oele getrennt werden kann, das man mittelst gespannter Wasserdämpfe von der Kaliverbindung (A) abdestillirt.

Man erhält nun ein schon viel weniger luft- und lichtempfindliches Oel, welches von der wässerigen Flüssigkeit (B) getrennt und nach dem Trocknen mit neuen Mengen Aetzkali gekocht wird.

---

[1]) Akad. Ber. 1879, Malheft. Diese Berichte XII, 1989.

Diese Operationen, bei welchen immer neue Mengen von (A) und (B) gewonnen werden, müssen so lange als noch Ammoniak gebildet wird, wiederholt werden. Bei der letzten Destillation mit Wasserdampf endlich erhält man ein nur wenig gefärbtes, öliges Destillat (C), welches nach dem sorgfältigen Trocknen durch Fractionirung in einen von 110° bis 130° übergehenden Theil (D) und in einen zwischen 130° bis 180° siedenden Theil (E) getrennt wird.

Die wässrige Lösung der Kaliverbindungen (A) wird von geringen Mengen ausgeschiedener, harziger, schmieriger Produkte durch Filtration befreit und hierauf durch Abdampfen concentrirt. Da Aether der Flüssigkeit nichts entzieht, so übersättigt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich hierdurch ein noch sehr dunkel gefärbtes Oel ab, das den penetranten Geruch der niederen Fettsäuren besitzt. Man trennt dasselbe von der wässrigen Flüssigkeit und reinigt es durch Destillation mit Wasserdämpfen. Dieses Oel ist ein Gemenge von fetten Säuren, deren Trennung am besten mit Hilfe der Aethyläther gelingt.

Zu diesem Ende fügten wir zu einem Gemische aus gleichen Theilen Säure und absolutem Alkohol, in der von Lieben und Rossi[1]) angegebenen Weise, das halbe Gewicht concentrirter Schwefelsäure hinzu und unterwarfen die abgeschiedenen entsäuerten Aether der fractionirten Destillation. Nach oftmaliger systematischer Wiederholung dieser Operation erhielten wir folgende constante Siedepunkte: 98°, 121°, 144° und 160°.

Die Menge des zwischen 98° und 100° übergehenden Antheils war trotz der grossen Menge von Material, welches wir in Arbeit nahmen, ausserordentlich gering. Siedepunkt, sowie die physikalischen Eigenschaften lassen es aber sicher erscheinen, dass diese Fraction Propionsäureaethyläther ist.

Die bei 121° constant siedende Flüssigkeit gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_4H_7(C_2H_5)O_2$ übereinstimmen.

In 100 Theilen		$C_4H_7(C_2H_5)O_2$
C	61.95	62.07
H	10.51	10.34.

Ein Theil dieses Aethers wurde in geschlossenen Flaschen verseift; die abgeschiedene Säure hatte nach dem Trocknen den Siedepunkt 163°, welcher dem der normalen Buttersäure[2]) entspricht.

Zum Ueberflusse haben wir das Kalksalz dargestellt, welches beim

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 76.

[2]) Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. 158, 187.

Trocknen ein Molekül Wasser verliert. (Isobuttersaurer Kalk giebt drei Moleküle Wasser ab.)

In 100 Theilen:		$(C_4H_7O_2)_2Ca + OH_2$
OH_2	7.63	7.75.

Die Kalkbestimmung ergab:

In 100 Theilen:		$(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca	18.67	18.70.

Der bei 144.6° siedende Antheil gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	$C_5H_9(C_2H_5)O_2$
C	64.43	64.57	64.61
H	10.86	10.89	10.78.

Die aus dem Aether dargestellte Säure besass den Siedepunkt 184° [1]), welcher zusammengehalten mit dem Siedepunkt des Aethers [2]) 144° die Identität derselben mit **normaler Valeriansäure** beweist, was auch durch die Analyse des Kalksalzes bestätigt wurde.

		$(C_5H_9O_2)_2Ca + OH_2$
OH_2	7.06	7.02.
In 100 Theilen:		$(C_5H_9O_2)_2Ca$.
Ca	16.49	16.53.

Der bei 160° constant siedende Aether wurde nach Analyse und Dampfdichte [3]) als Capronsäureäther erkannt.

In 100 Theilen:		$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C	66.39	66.66
H	11.15	11.11.
Dampfdichte:		$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
72.5.		72.0.

Die aus dem Aether abgeschiedene Säure ging bei 196° über und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6H_{12}O_2$ berechneten vollkommen übereinstimmen.

In 100 Theilen:		$C_6H_{12}O_2$
C	61.89	62.06
H	10.47	10.36.

Da Aether und Säure die richtigen Siedepunkte besitzen, so ist nicht zu zweifeln, dass diese Substanz mit **Isocapronsäure** identisch ist.

Ein kleiner Rest der Aether ging über 160° über. Er wurde mit den später zu beschreibenden Aethern der Rohfraction II. vereint.

---

[1]) Lieben und Rossi fanden für diese Säure den Siedepunkt 184° (Ann. Chem. Pharm. 159, 58).

[2]) Lieben und Rossi fanden für diesen Aether den Siedepunkt 144.6° (ebendaselbst 165, 117).

[3]) Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der von Goldschmiedt und Ciamician angegebenen Methode ausgeführt (Akad. Ber. 1875, Märzheft).

Die bereits beschriebenen wie die noch zu erwähnenden Säuren der Fraction II. und III. sind im Knochenöl nicht als solche vorhanden, sondern gehen erst durch die Einwirkung des Aetzkalis hervor, wobei ausser Ammoniak keine weiteren Zersetzungsprodukte gebildet werden. Es ist daher die schon von Anderson ausgesprochene Annahme, dass im Knochenöl die Nitrile der Fettsäuren enthalten seien, wohl gerechtfertigt.

Die wässerige, mit (B) bezeichnete Flüssigkeit enthält eine geringe Quantität einer krystallisirbaren Substanz, die derselben mittelst Aether entzogen werden konnte. Nach dem Abdestilliren hinterblieb die Verbindung anfänglich flüssig, erstarrte aber nach kurzer Zeit. Die Reinigung gelingt durch öfteres Umsublimiren im Wasserstoffstrome, wobei weisse, perlmutterglänzende, benzoësäureartige Blättchen erhalten wurden, die einen schwachen, schweissartigen Geruch besitzen. Dieser Körper ist in kaltem und warmem Wasser, sowie Aether und Alkohol leicht löslich. Er schmilzt bei 114—116°.

Die Analysen, die physikalischen Eigenschaften und die Zersetzungsprodukte sprechen dafür, dass die Substanz Valeramid ist.

Zum Vergleiche haben wir aus einer kleinen Quantität des normalen Valeriansäureäthyläthers das Valeramid nach der Vorschrift von Dumas [1]) dargestellt und haben dasselbe, abgesehen von einer kleinen Differenz im Schmelzpunkte, in jeder Beziehung identisch mit diesem gefunden.

Die Analysen des aus dem Theer erhaltenen Valeramids gaben: In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_9O.NH_2$
C	60.98 [2])	—	59.45
H	10.55	—	10.89
N	—	13.88	13.86.

Dieser Körper giebt, ebenso wie das Valeramid bei Behandlung mit Aetzkali sowohl, als auch mit Säuren als Spaltungsprodukt normale Valeriansäure, die an den Eigenschaften und durch die Analyse des Kalksalzes erkannt wurde.

Was die Ausbeute an Valeramid anbelangt, so ist dieselbe ausserordentlich gering, und wir konnten, obwohl wir circa 40 Kilo der Fraction I. verarbeiteten, doch nur 20 g erhalten.

Die mit (C) bezeichnete Portion zeigt das bemerkenswerthe Verhalten, selbst mit sehr verdünnten Mineralsäuren zu einer kautschuk-

---

[1]) Gmelin, Handbuch der Chemie V, 615.

[2]) Die Kohlenstoffbestimmung ist, da uns eine vollkommene Reinigung der Substanz nicht gelang, etwas zu hoch ausgefallen.

ähnlichen, rothen Masse zu erstarren und dabei ein Oel abzuscheiden, welches diese Eigenschaft nicht mehr besitzt. Diese Verharzung tritt mit concentrirten Mineralsäuren mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, dass nicht alle Theile des Destillates (C) diese Eigenschaft in gleichem Maasse besitzen. Vornehmlich wird die flüchtigere Partie leicht zu dem rothen Körper umgewandelt, während der höher siedende Antheil durch Säuren nur unerheblich verändert wird. Dies war auch der Grund, warum wir (C) in die zwischen 110 und 130° siedende Fraction (D) und in die zwischen 130 und 180° übergehende (E) theilten.

(D) besteht aus wenig Toluol und Aethylbenzol, während die Hauptmasse Pyrrol ist. Die Trennung wurde auf folgende Art bewerkstelligt. Durch fractionirtes Destilliren erhält man einen bei 115° ziemlich constant siedenden Theil; von da ab steigt das Thermometer bis auf 130° sehr langsam und wird endlich bei 134° constant.

Das bis 115° Uebergehende wird nach wiederholtem Destilliren durch Säuren kaum verändert, musste aber doch, um die letzten Spuren des verharzenden Körpers zu beseitigen, mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100° erhitzt werden. Nach dieser Operation lag der Siedepunkt des ausgeschiedenen und getrockneten Oeles bei 111°, welcher mit dem des Toluols übereinstimmt. Auch die übrigen Eigenschaften sprachen für die Identität.

Das Aethylbenzol wurde wie das Toluol aus der über 180° siedenden Portion durch Einwirkung von Salzsäure von dem verharzenden Körper getrennt. Es besass nach dem Rectificiren den Siedepunkt 134° und gab bei der Analyse sowohl, als auch bei der Bestimmung der Dampfdichte Zahlen, welche mit der Formel „$C_8 H_{10}$“ vollkommen übereinstimmen.

In 100 Theilen:

		$C_8 H_{10}$
C	90.42	90.56
H	9.84	9.44
Dampfdichte	53.8	53.0.

Dass die vorliegende Verbindung Aethylbenzol und nicht etwa eines der Xylole sei, wurde durch die Einwirkung oxydirender Agentien bewiesen, wobei der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ziemlich glatt Benzoësäure lieferte, welche am Schmelzpunkt erkannt wurde.

Weitaus am schwierigsten war die Reindarstellung des Pyrrols, da wir lange keine Methode fanden, dasselbe von den begleitenden Kohlenwasserstoffen zu trennen. Anderson, sowie die späteren Untersucher dieses Körpers, haben ihn aus den sauren Ausschüttelungswässern, welche bei der Gewinnung der Pyridinbasen erhalten werden, durch Destillation gewonnen. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch,

dass Anderson und Andere nur geringe Mengen des Pyrrols in Händen hatten. Denn es ist, wie wir uns überzeugten, in Wasser sehr wenig, in Salzlösungen allerdings etwas reichlicher löslich. Anfänglich beabsichtigten wir das Pyrrol in Form der von Anderson beschriebenen Quecksilberverbindungen abzuscheiden, um durch Zerlegung dieser zu dem Körper zu gelangen. Unser Destillat gab mit Leichtigkeit die Doppelverbindung, allein bei Zersetzung derselben, welche wir mit Säuren, Basen, Schwefelwasserstoff, Schwefelammon, Jodkalium, Chlorammonium etc. vornahmen, erhielten wir immer nur das von ihm beschriebene Pyrrolroth.

Die einzige Verbindung, welche uns zum Ziele verhalf, war die mit Kalium, welche leicht aus den zwischen 115—130° siedenden Partien hergestellt werden kann, wenn man so lange Kaliumstücke in die erwärmten Oele, die in einem Kolben mit Rückflusskühler sich befinden, einträgt, als dieselben noch gelöst werden. Die Bildung erfolgt unter den schon von Lubavin [1]) angegebenen Erscheinungen. Das Pyrrolkalium wird nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt und hierauf anhaltend mit absolutem Aether gewaschen.

Alle diese Operationen müssen der leichten Zersetzlichkeit des Präparates halber, rasch ausgeführt werden. Das so gereinigte Pyrrolkalium bringt man unter Wasser, wodurch Pyrrol neben Aetzkali gebildet wird. Durch Destillation im Dampfstrom werden die beiden Produkte getrennt. Die abgehobene Oelschicht trocknet man mit frischgeschmolzenem Aetzkali und fractionirt sie hierauf. Mit Ausnahme weniger Tropfen geht die ganze Menge zwischen 126—127° über. Unser so erhaltenes Präparat zeigt einige kleine Abweichungen von den Eigenschaften des Pyrrols, wie sie Anderson und andere angeben. Diese Differenz bezieht sich namentlich auf den Siedepunkt, der in allen Handbüchern zu 133° angegeben ist, während unser absolut reines Produkt bei einem Barometerstand von 746.5° mm den Siedepunkt 126.2° C. besass, den es auch trotz oftmaligen Umdestillirens, Entwässerns etc. behielt.

Das Pyrrol hat bei 12.5° C. die Dichte von 0.9752. Der Geruch ist anfänglich angenehm chloroformartig, hinterher etwas beissend. Es ist frisch destillirt eine vollkommen farblose, stark dispergirende Flüssigkeit, die sich (wenn das Präparat vollkommen rein war) einige Zeit farblos erhält; erst nach einigen Tagen wird es gelb, endlich dunkelbraun. Die übrigen Eigenschaften, wie die leichte Angreifbarkeit durch Säuren zeigt auch unsere Substanz in hohem Grade. Wir zweifeln keinen Augenblick, dass trotz der Siedepunktdifferenz, das von Anderson beschriebene Pyrrol mit unserem identisch ist.

Analysen und Dampfdichte stimmen auf die Formel „C_4H_5N“.

---

[1]) Diese Berichte II, 99.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_4 H_5 N$
C	71.88	71.45	—	71.64
H	7.64	7.61	—	7.46
N	—	—	20.62	20.90
Dampfdichte		33.57		33.50.

Anderson (l. c.) beschreibt unter dem Namen Pyrrolroth den durch Einwirkung von Säuren auf das Pyrrol hervorgehenden Körper, und betrachtet ihn nach der Formel „$C_{12} H_{14} N_2 O^4$" zusammengesetzt. Er giebt für die Bildung dieser Verbindung die Gleichung:

$$\underbrace{3 C_4 H_5 N}_{\text{Pyrrol.}} + H_2 O = \underbrace{C_{12} H_{14} N_2 O}_{\text{Pyrrolroth.}} + N H_3.$$

Wir haben die Richtigkeit dieser Gleichung geprüft und konnten in der That die derselben entsprechende Menge Ammoniak auffinden. Bei Anwendung von 5.008 g Pyrrol erhielten wir 2.4300 g Platin, entsprechend 0.418 g Ammoniak, wenn Pyrrol mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler erwärmt, das gebildete Harz filtrirt, sorgfältig ausgewaschen und die Flüssigkeit mit Platinchlorid eingedampft wurde.

Für 5.008 g Pyrrol berechnen sich 0.423 g Ammoniak, gefunden wurde 0.418 g.

Das Pyrrolroth aber konnten wir niemals von constanter Zusammensetzung erhalten; nicht nur bei längerem Auswaschen und Stehen an der Luft, sondern auch beim Trocknen im Wasserbade nimmt es Sauerstoff auf. Dadurch scheint auch die fortwährende Farbenveränderung bedingt zu sein; denn frisch bereitetes Harz ist orangeroth, wird jedoch bald braunroth und schliesslich braunschwarz.

Die Analysen zweier sorgfältig dargestellter Präparate bestätigen die ausgesprochene Behauptung.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	74.44	72.66	—
H	5.95	4.81	—
N	—	—	9.54.

Goldschmiedt beschreibt eine flüchtige, krystallisirte Säure, welche durch die Einwirkung von Silberoxyd auf das Pyrrol entsteht. Da wir über grosse Mengen dieses Körpers verfügten, versuchten wir auch die Säure darzustellen, allein die Menge des gebildeten Produktes ist so gering, dass vorläufig an eine Weiterführung dieser Reaction nicht zu denken war. Eine spätere Untersuchung soll hier anknüpfen und diesen Gegenstand weiter erforschen.

Die Fraction (E) enthält drei Kohlenwasserstoffe, zwei von der Formel „$C_{10} H_{16}$" und einen von der Zusammensetzung „$C_9 H_{14}$",

deren Trennung und Reinigung wir auf folgende Art bewerkstelligten. Erstlich wurde das Pyrrol, welches diese Fraction noch verunreinigte, durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100° in das nicht flüchtige Pyrrolroth verwandelt. Diese Behandlung musste, weil die letzten Spuren sehr schwer zu entfernen sind, öfters wiederholt werden.

Das gewaschene und entsäuerte Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf getrocknet und mit festem Kali anhaltend gekocht, damit die letzten Spuren der Nitrile, die sich der Zersetzung entzogen hatten, zerstört werden. Sobald kein Ammoniak mehr gebildet wird, unterbricht man diese Operation, rectificirt die Kohlenwasserstoffe über Natrium und trennt endlich die einzelnen Individuen durch öfteres systematisches Fractioniren; bei 153°, bei 165° und bei 172° wurden constante Siedepunkte gewonnen.

Der bei 153° siedende Kohlenwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche einen eigenthümlich süsslichen, ätherischen Geruch besitzt. Er ist leichter als Wasser und siedet bei einem Barometerstand von 748.7 mm bei 153.5° C.

Die Analysen ergaben in 100 Theilen:

		C_9H_{14}
C	88.55	88.52
H	11.63	11.48.

Diese Zahlen führen zu der angegebenen Formel, welche auch durch die Dampfdichte bestätigt wird:

	I.	II.	C_9H_{14}
Dampfdichte	61.4	61.3	61.0.

Der Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation sowohl mit Salpetersäure, als auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine in Aether lösliche Säure, die nach passender Reinigung an ihren Eigenschaften als Isophtalsäure erkannt wurde.

Die Formel, „C_9H_{14}“ unterscheidet sich von der eines Aethyltoluols durch den Mehrgehalt „H_2“. Es kann der Kohlenwasserstoff nach dem Mitgetheilten vielleicht als ein Metadihydroäthyltoluol betrachtet werden und könnte möglicherweise ein Homologes des kürzlich von Picard [1]) aus Cantharsäure dargestellten „C_8H_{12}“ sein.

Der bei 165° siedende Antheil stellt ebenfalls ein farbloses Liquidum dar, welches einen schwachen, entfernt an Terpentinöl erinnernden Geruch besitzt. Eine genaue Siedepunktsbestimmung ergab für diesen Körper 165.5° bei einem Barometerstand von 748.8 mm.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel, „$C_{10}H_{16}$“ vollkommen im Einklang stehen.

---

[1]) Diese Berichte XII, 578.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{16}$
C	88.15	88.01	88.23
H	11.88	12.07	11.77.

Die Dampfdichte bestätigt die gegebene Formel:

		$C_{10}H_{16}$
Dampfdichte	68.4	68.0.

Bei Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel wurde Isophtalsäure erhalten, die schon an den äusseren Eigenschaften erkannt wurde, weswegen eine Analyse nicht erst ausgeführt wurde.

Dieser Kohlenwasserstoff wäre sonach mit den schlechthin Terpene genannten Körpern isomer. Wir haben zur Entscheidung, ob er in diese Körperklasse einzureihen sei, eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, von welchen wir jedoch nur das Resultat der von Oppenheim [1]) in Anwendung gebrachten Reaction berichten wollen.

Wird zu dem in einer Kältemischung befindlichen Kohlenwasserstoff im Verhältnisse von 1 zu 1 Molekül Brom hinzugetröpfelt, so wird dieses ohne Entwickelung von Bromwasserstoff aufgenommen. Es bildet sich ein nur schwach gelb gefärbtes, schweres Oel (offenbar ein dem Bromadditionsprodukte des Terpentinöls analoger Körper), welches schon beim gelinden Erwärmen theilweise zersetzt wird, was uns auch abhielt, eine Analyse auszuführen, da eine Reinigung durch Destillation nicht thunlich ist.

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid des Terpentinöls ist Oppenheim zu dem Cymol gelangt. Wird diese Reaction mit Anilin mit dem Bromid unseres Kohlenwasserstoffes ausgeführt, so findet schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt. Die Einwirkung vollendet sich aber erst bei 180° im zugeschmolzenen Rohre.

Der Röhreninhalt wird zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und hierauf der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Das getrocknete und rectificirte Oel siedet bei 174° bis 175° und gab Zahlen, welche für die Zusammensetzung „$C_{10}H_{14}$“ sprechen.

In 100 Theilen:		$C_{10}H_{14}$
C	89.39	89.45
H	10.58	10.45.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffs „$C_{10}H_{14}$“ aus unserem „$C_{10}H_{16}$“ ist zwar analog der Entstehung von Cymol aus Terpentinöl, dennoch sind beide neuen Kohlenwasserstoffe mit den letztgenannten nur isomer, da beide bei der Oxydation Isophtalsäure liefern, während die Terpene hierbei, neben intermediären Produkten, Terephtalsäure

[1]) Diese Berichte V, 94, 99, 100.

geben. Wir nennen das isomere Terpen, vorbehaltlich der Bestätigung seiner rationellen Formel einstweilen Metadihydromethylcumol. Dieses ist vom Terpentinöle auch noch durch sein Verhalten gegen Wasser und Salzsäure verschieden. Denn es giebt keine dem Terpentinölhydrat analoge Verbindung und kein Salzsäureadditionsprodukt. Auch ist es optisch inactiv.

Der bei 172° C. siedende Kohlenwasserstoff ist mit dem eben beschriebenen isomer. Die Verschiedenheiten erstrecken sich jedoch nur auf Siedepunkt und Geruch. Analyse und Dampfdichte stimmen auf die Formel „$C_{10}H_{16}$“.

	In 100 Theilen:	$C_{10}H_{16}$
C	88.23	88.23
H	11.97	11.77
Dampfdichte	67.9	68.0.

Der Siedepunkt dieses Körpers wurde zu 172.5° C. bei dem Barometerstand 748.5 mm gefunden.

Bei der Oxydation wird Isophtalsäure erhalten.

Ob zwar die Siedepunktsdifferenz in allen Fällen beobachtet wurde, so musste doch die Verschiedenheit oder Identität der beiden beschriebenen Kohlenwasserstoffe „$C_{10}H_{16}$“ noch durch eine weitere Untersuchung erhärtet werden.

Die Fraction I. beträgt ungefähr 10—15 pCt. des gesammten Knochenöls. Die Hauptmenge derselben macht das Pyrrol, ca. 60 pCt., aus. Kohlenwasserstoffe und Nitrile dürften in gleichen Quantitäten je 20 pCt. vorhanden sein.

Untersuchung der Fraction II.

Nach dem wiederholten Umdestilliren wurde dieselbe mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, das von der wässerigen Lösung (A') getrennte Oel mit gepulvertem Aetzkali so lange gekocht, bis beim Wiederholen dieser Operation keine Ammoniakentwicklung mehr auftrat. Dann wurde der breiig erstarrte Retorteninhalt mit Wasser ausgeschüttelt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Wir erhielten so ein öliges Destillat (B') und die Kaliverbindungen der fetten Säuren (C').

Die Destillationswässer enthielten kleine Mengen des früher erwähnten Valeramids.

Die alkalisch reagirende Flüssigkeit (A') enthielt Phenol, welches wir mit verdünnter Schwefelsäure abschieden, erstlich durch mehrmalige Destillation, dann durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure reinigten, endlich trockneten und fractionirten.

Eine Analyse dieses Körpers wurde nicht erst ausgeführt. Ausser Phenol konnte in dieser Partie nichts aufgefunden werden.

Die Lösung (C') enthält ausser den Kaliverbindungen der schon bei Fraction I besprochenen Säuren noch normale Capronsäure. Die Trennung und Reinigung wurde wieder mittelst der Aether in der früher besprochenen Weise durchgeführt. Die Hauptmasse derselben ging nach wiederholtem Fractioniren zwischen 160° und 170° über, aus welchem Antheil schliesslich der bei 167° siedende Aether der normalen Capronsäure isolirt wurde.

Analyse und Dampfdichte stellten die Identität fest.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C	66.59	66.66
H	11.11	11.11
Dampfdichte	72.42	72.00.

Aus dem Aethyläther haben wir die Säure hergestellt, die nach dem Rectificiren den Siedepunkt 205° [1]) besass. Ein aus derselben dargestelltes Kalksalz verlor beim Trocknen ein Molekül Wasser (Isocapronsäure verliert 3 Moleküle), wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

		$(C_6H_{11}O_2)_2Ca + OH_2$
OH_2	6.32	6.25
		$(C_6H_{11}O_2)_2Ca$
Ca	14.62	14.81.

Die mit (B') bezeichneten Oele konnten wir so wie die entsprechende Partie der Fraction I trennen. Der flüchtigere Antheil, den wir durch Fractioniren abschieden, enthielt Substanzen, welche dem Pyrrol ähnliche Eigenschaften besitzen, während der minder flüchtige hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Oele B' wurden daher nach dem Trocknen in die Partie D', welche von 140°—180° überging und in den von 180°—210° siedenden Theil E' zerlegt.

D' wurde mit metallischem Kalium behandelt. Die Reaction, die nun stattfindet, verläuft bedeutend langsamer, als bei dem gewöhnlichen Pyrrol. Es muss die Flüssigkeit mit dem Metall gekocht werden, wobei sich dieses unter Wasserstoffentwicklung allmälig auflöst und dem entsprechend die Kaliumverbindung als ein zusammenbackendes Pulver herausfällt, welches man, sobald alles Kalium verbraucht ist, vom flüssig Gebliebenen trennt und mit absolutem Aether auswäscht. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt, und man kann durch Destillation mit Wasserdämpfen diese pyrrolartigen Körper zunächst als ein lichtbraungelbes Oel erhalten, das

[1]) Lieben u. Rossi, Ann. Chem. Pharm. 159, 75.

mit Aetzkali behufs Entfernung der noch etwa vorhandenen Nitrile gekocht, und hierauf einer oftmaligen fractionirten Destillation unterworfen wird.

Bei 145° und 165° gehen die Hauptmengen über und man kann aus diesen Portionen constant siedende Körper abscheiden.

Die bei 145 bis 146° übergehende Flüssigkeit ist, wie wir vorausschicken wollen, ein Homologes des gewöhnlichen Pyrrols, das wir fortan mit dem Namen „Homopyrrol“ bezeichnen wollen. Es stellt ein farbloses, chloroformartig riechendes Oel dar, welches bei 145.5° bei 742.8 mm Druck siedet. Beim längeren Stehen am Licht und an der Luft verändert es sich rascher als gewöhnliches Pyrrol. Mit Säuren verharzt es weniger leicht als jenes, und wird nur zu einer klebrigen, harzigen Masse verwandelt, während Pyrrol heftig angegriffen wird und ein festes, sprödes Harz liefert. Es verbindet sich mit Queckeilberchlorid zu einer weissen, käsig aussehenden Verbindung, welche ebenso wenig für die Darstellung geeignet ist als die des gewöhnlichen Pyrrols.

Die Analysen, die wir von Substanzen verschiedener Bereitung ausgeführt haben, lieferten folgende Werthe:

In 100 Theilen:	I	II	III	IV	C_5H_7N
C	74.11	74.00	75.16	—	74.07
H	8.89	8.80	8.87	—	8.64
N	—	—	—	17.78	17.28.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel „C_5H_7N“ wird durch die Dampfdichte bestätigt.

		C_5H_7N
Dampfdichte	40.5	40.5.

Ch. Bell[1]) hat vor nicht langer Zeit durch Destillation des schleimsaueren Methylamins einen Körper von der Zusammensetzung C_5H_7N erhalten, welchen er als Methylpyrrol beschrieben hat. Unser Homopyrrol ist mit diesem gewiss nicht identisch, da Bell für das Methylpyrrol den Siedepunkt 112° bis 113° angiebt, während unser Präparat den Siedepunkt 145.5° besitzt. Nach der Entstehungsweise dieses Körpers ist in demselben der Wasserstoff der Imidogruppe im Pyrrol vertreten durch die Methylgruppe. Das Homopyrrol aber hat diese Gruppe gewiss nicht aus Stickstoff, denn es vermag noch ein Acetylprodukt zu liefern, wenn es längere Zeit mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerem Natron behandelt wird.

Die Darstellung haben wir auf folgende Art bewirkt. 10 g Homopyrrol wurden mit der berechneten Menge von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron[2]) in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler einige Stunden im Sieden erhalten. Anfänglich ist die

[1]) Diese Berichte IX, 935 u. X, 1861.
[2]) Vergleiche Liebermann, diese Berichte XI, 1618.

Masse farblos, bald stellt sich eine Reaction ein, nach welcher sich der Kolbeninhalt dunkel färbt und dicklich zu werden beginnt. Man unterhält dann das Erwärmen noch einige Zeit. Nach dem Erkalten bringt man etwas Wasser hinzu, läest es mit diesem einige Zeit stehen, neutralisirt genau mit kohlensaurem Natron und schüttelt hierauf mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt ein noch braun gefärbtes, dickliches Oel, welches einen angenehmen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzt. Das Acetylprodukt ist destillirbar und wird nach öfterem Ueberjagen als farblose, dickliche Flüssigkeit erhalten, welche in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen, weissen Masse vollkommen erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt zwischen 4 und 6° C.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

		$C_4H_3(CH_3)N-C_2H_3O$
C	67.75	68.29
H	7.70	7.32.

Nach dem Mitgetheilten scheint das Homopyrrol wirklich ein Homologes des Pyrrols zu sein.

Das Oel, welches bei 165° aufgefangen wurde, ist nach oftmaligem Umdestilliren ein nahezu farbloses, ziemlich stark licht- und luftempfindliches Oel, welches bei einem Drucke von 752 mm den Siedepunkt 165° C. besitzt. Es hat hat einen unangenehmen, beissenden Geruch, ohne jedoch den süsslichen Nebengeruch des Homopyrrols zu besitzen.

Wir wollen diese Substanz vorläufig mit dem Namen Dimethylpyrrol bezeichnen. Dieses ist in Wasser fast nicht, in Aether, Alkohol u. s. w. hingegen ausserordentlich leicht löslich. Es verbindet sich wie das Homo- oder gewöhnliche Pyrrol mit Quecksilberchlorid zu einer weissen, unlöslichen Doppelverbindung. Das Dimethylpyrrol wird von Säuren nur sehr schwer angegriffen und bildet dabei braunroth gefärbte, weiche Massen, die wir nicht in brauchbare Formen zu bringen vermochten.

Die Analysen der reinen, bei 165° siedenden Substanz gaben Zahlen, welche mit der Formel C_6H_9N gut übereinstimmen.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	C_6H_9N
C	75.86	75.97	—	75.78
H	9.62	9.66	—	9.48
N	—	—	14.72	14.74
Dampfdichte	47.95			47.50.

Um zu entscheiden, ob die Substitution auch in diesem Falle im Pyrrolkerne stattgefunden hat, haben wir ebenfalls mit Erfolg ein Acetylprodukt nach der vorhin angegebenen Methode hergestellt.

Das Dimethylacetylpyrrol ist ein dickliches, anfänglich farbloses Liquidum, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Es erstarrt bei —20° C. noch nicht. Es besitzt einen zarten, bittermandelartigen Geruch, färbt sich beim Stehen dunkel und verharzt nach einiger Zeit. Beim Kochen mit Kali zerfällt es in seine Componenten. Eine Siedepunktsbestimmung konnte der geringen Menge halber nicht ausgeführt werden [1]).

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

		$C_4H_3(CH_3)_2N \cdot C_2H_3O$
C	69.70	70.08
H	8.41	8.02.

Demnach ist das Dimethylpyrrol ein Homologes des Pyrrols. Ob dasselbe aber statt H_2 $2CH_3$ oder statt H die Gruppe C_2H_5 enthält, müsste endgültig durch einen Oxydationsversuch festgestellt werden.

Die folgende Zusammenstellung möge die Unterschiede, welche zwischen Pyrrol, Homopyrrol und Dimethylpyrrol bestehen, besonders hervorheben.

	Pyrrol C_4H_5N	Homopyrrol $C_4H_4(CH_3)N$	Dimethylpyrrol $C_4H_3(CH_3)_2N$
Siedepunkt	126.2° (133° nach Anderson)	145.5°	165°
Einwirkung von Salzsäure	wird unter lebhafter Wärmeentwickelung zu einem spröden Harze	wirkt nur sehr langsam ein, giebt ein weiches Harz	wird erst bei längerem Kochen in eine weiche harzige Masse verwandelt
Einwirkung von Quecksilberchlorid	bewirkt eine weisse Fällung		
Schmelzpunkt des Acetylproduktes	90° nach R. Schiff [2])	erstarrt unter 0° und schmilzt bei 4—6° C.	bei —20° noch flüssig.

Die beiden neuen Pyrrole sind mit dem Methyl-, beziehungsweise Aethylpyrrol, in welchem Wasserstoff der Imidogruppe durch Chlorwasserstoff, resp. Kohlenwasserstoff ersetzt ist, isomer. Wir wollen der Vollständigkeit halber die Eigenschaften dieser Körper nebeneinander stellen.

---

[1]) Die Ausbeute an Acetylprodukt ist nicht gut; denn wir erhielten, trotzdem wir mit genau gewogenen und berechneten Mengen des in Reaction tretenden Körpers arbeiteten, aus 10 g Dimethylpyrrol höchstens 2 g reiner Substanz. Es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil des Acetylproduktes verharzt. Dieselbe Erfahrung haben wir auch beim Homopyrrol gemacht.

[2]) Diese Berichte X, 1500.

		Homopyrrol $C_4H_3(CH_3)NH$	Methylpyrrol $C_4H_4N(CH_3)$	Dimethylpyrrol $C_4H_3(CH_3)_2NH$	Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$
Siedepunkt		145.5°	112—118° Ch. Bell	165°	181°
Einwirkung von	Essigsäureanhydrid	giebt ein Acetylprodukt	ohne Einwirkung	giebt ein Acetylprodukt	ohne Einwirkung
	Aetzkali	wird nicht verändert	zerlegt sich in Pyrrol und Methylalkohol	wird nicht verändert	—
	Salzsäure	verharzt	bleibt unverändert	verharzt schwer	—

Ausser dem bei 165° übergehenden Dimethylpyrrol erhielten wir noch eine sehr kleine Menge einer höher siedenden Fraction. Dieselbe enthält wahrscheinlich noch weitere Homologe der Pyrrolreihe, allein wir konnten die Untersuchung dieser nicht ausführen wegen der allzugrossen Quantität Kalium, die man nothgedrungener Weise verwenden müsste, um die erforderlichen Mengen dieser über 170° siedenden Pyrrole herzustellen.

Die Fraction (E') besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen, die noch mit den Pyrrolen verunreinigt sind. Sie wurden wieder, wie wir schon gelegentlich der Aufarbeitung der Fraction I. erwähnt haben, durch Erhitzen mit Salzsäure, dann Kali und endlich Rectification über metallischem Natrium gereinigt. Die vollkommen farblosen Kohlenwasserstoffe destillirten zwischen 180—210°. Wir konnten daraus zwei Körper, welche zwischen 182—183° und 203—205° sieden, isoliren, wenn zuvor mittelst Pikrinsäure jene Spuren Naphtalin entfernt waren, welche diese Fraction begleiten.

Das Naphtalin haben wir an seinen physikalischen Eigenschaften, sowie an seinem Schmelzpunkt (79°) und dem seiner Prikinsäureverbindung 149° erkannt.

Der bei 182° siedende Kohlenwasserstoff stellte eine farblose, stark dispergirende Flüssigkeit dar, welche schwach citronenölartig riecht.

Die Analyse gab Werthe, welche auf die Formel „$C_{11}H_{18}$“ stimmen.

In 100 Theilen:

		$C_{11}H_{18}$
C	87.90 pCt.	88.00 pCt.
H	12.28 -	12.00 -
Dampfdichte	75.9 -	75.0 -

Dieser Kohlenwasserstoff dürfte mit dem früher beschriebenen ($C_{10}H_{16}$) homolog sein. Er addirt keine Salzsäure und liefert mit

dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch behandelt, Spuren einer krystallisirten Säure, die die Eigenschaften der Isophtalsäure besitzt. Die Hauptmengen desselben sind hierbei zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Der zweite Kohlenwasserstoff siedet bei 202—203°. Bei der Analyse und Dampfdichtebestimmung gab er dieselben Zahlen wie der oben besprochene. Der Siedepunktdifferenz halber dürfte derselbe mit jenem isomer sein.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

		$C_{11}H_{16}$
C	88.08 pCt.	88.00 pCt.
H	12.16 -	12.00 -
Dampfdichte	76.0 -	75.00 - .

Dieser Kohlenwasserstoff ist von dem bei 182° siedenden auch in seinen äusseren Eigenschaften verschieden, denn er besitzt fast gar keinen (äusserst schwach melissenartigen) Geruch.

Bei der Oxydation wird er vollständig verbrannt, und es ist uns nicht gelungen, charakteristische Produkte aus demselben darzustellen.

Eine spätere Untersuchung soll die Angaben über die im Knochenöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe vervollständigen.

Die Fraction II ist der Menge nach 20—25 pCt. des gesammten Theeres und in derselben sind die Nitrile der Capronsäuren die Hauptprodukte, während die Kohlenwasserstoffe ($C_{11}H_{16}$), Homopyrrol und Dimethylpyrrol zusammen kaum die Hälfte ausmachen.

Untersuchung der Fraction III.

Bei weitem die grösste Menge (60—70 pCt.) des animalischen Theeres siedet erst über 250°. Bei dieser Temperatur musste die Destillation, wie schon mitgetheilt wurde, wegen der starken Entwickelung von Cyanammonium und kohlensaurem Ammonium etc. unterbrochen werden, da bei der grossen Menge Theer die Gefahr einer Explosion in Folge der Verstopfung der Kühlerröhren zu besorgen war. Wir mussten diese Partie in kleineren Quantitäten aus Glasretorten überjagen. So destillirten wir circa 30 Liter ab, wobei das Thermometer rasch über 360° stieg, und dann die Hauptmasse in Form eines gelben, rasch dunkel werdenden, dicken Oeles erhalten wurde. Die Destillation haben wir bis zur Verkohlung des Retoteninhaltes fortgesetzt.

Aus dem Destillat haben wir vorerst die Ammonverbindungen sowie die flüchtigen Basen durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Hierauf wurde gleich mit festem Kali gekocht, da eine wässerige Lauge dem Oele nichts entzog. Diese Einwirkung war von der Bildung ungeheurer Mengen Ammoniak begleitet. Nach wie-

derholter Entfernung des gebildeten Salzes und Erneuerung dieser Behandlungsweise mit dem unangriffen gebliebenen Oele restirten fast keine Kohlenwasserstoffe oder pyrrolartigen Substanzen, wir haben daher unsere Untersuchung auf die entstandene Seife beschränkt.

Diese löst man in viel Wasser, trennt diese Lösung durch Filtration von den harzigen, schmierigen Substanzen und scheidet aus dem Filtrate mit Schwefelsäure die Fettsäuren ab. Diese ölige Ausscheidung ist zunächst noch stark gefärbt und erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei, welchen man, sobald keine Vermehrung der Krystalle eintritt, vom flüssigen Antheil (A″) mit Hilfe der Saugpumpe befreit; der letzte Rest des anhaftenden Oeles wurde durch Pressen von der krystallinischen Masse (B″) entfernt.

Der dunkelbraune Presskuchen (B″) besteht der Hauptsache nach aus Stearin- und Palmitinsäure, die zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, dann in das Kalisalz verwandelt und hierauf nach der bekannten Methode von Heintz[1]) durch partielles Fällen mit Magnesiumacetat getrennt wurden.

Die einzelnen Fällungen werden zersetzt, wieder in Kaliseifen verwandelt und nochmals mit Magnesiumacetat partiell gefällt. Endlich wurden die Säuren von gleichem Schmelzpunkte vereint und erfuhren nochmals dieselbe Behandlung.

Aus dem erst niederfallenden Magnesiasalze erhielten wir Stearinsäure, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 69° besass.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den für Stearinsäure berechneten vollkommen übereinstimmten.

In 100 Theilen:

		$C_{18}H_{36}O_2$
C	76.35	76.06
Cl	12.76	12.73

Das Magnesiumsalz lieferte in 100 Theilen:

		$(C_{18}H_{35}O_2)_2Mg$
Mg	4.14	4.06.

Die Säure der später ausfallenden Magnesiaverbindungen war Palmitinsäure, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelpunkt 62° hatte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

		$C_{16}H_{32}O_2$
C	74.83	75.00
H	12.67	12.50.

Das Magnesiasalz ergab in 100 Theilen:

		$(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$
Mg	4.56	4.49.

Das braungefärbte, dickliche Oel (A″) musste erst durch Destillation im Wasserstoffstrome (wobei keine Zersetzung stattfindet) gerei-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 84, 297.

uigt werden. Das Destillat erstarrt theilweise. Die krystallinische Ausscheidung, welche hauptsächlich aus Palmitinsäure besteht, entfernt man und behält endlich ein Gemisch von flüssigen und leichtschmelzbaren Säuren übrig, welches kaum zu entwirren ist. Wir haben uns darauf beschränkt, nachzuweisen, dass in diesen Oelsäure nicht vorhanden ist. Mit Hilfe der Heints'schen Methode gelang es, aus diesem flüssigem Antheil eine bei 70° schmelzende Säure zu isoliren welche bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf Capronsäure stimmen

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{20}O_2$
C	69.49	64.76
H	11.71	11.56.

Wir haben die Trennung des flüssigbleibenden Fettsäurerestes vornehmlich darum aufgegeben, weil es der Mühe nicht zu lohnen schien, jedes einzelne zwischen Capron- und Caprinsäure liegende Individuum zu isoliren, und andere Körper ja doch nicht zu gewärtigen waren. Die Trennung mit Hilfe der Aether, welche uns früher so ausgezeichnete Dienste leistete, liess uns hier gänzlich im Stich.

Was die Mengenverhältnisse der aus den Nitrilen der Fraction III gebildeten Säuren anbelangt, so ist Palmitinsäure das Hauptprodukt, circa 30 pCt., auf Stearinsäure mögen 10—15 pCt. und der Rest auf Caprinsäure und die flüssigen Säuren entfallen.

Stellen wir die hauptsächlichsten Resultate unserer Untersuchung der Uebersicht halber nochmals zusammen, so sind, wenn man von den Ammoniakverbindungen und den Amiden der Alkoholradikale absieht [1]), im Thieröl die in der Tabelle auf S. 84 verzeichneten Körper enthalten.

Die Produkte, die wir beschrieben haben, können ihre Entstehung nur dem in den Knochen enthaltenen Fett, dem Leim und der Knorpelsubstanz verdanken. Die Thatsache, dass die Nitrile in so überwiegender Menge vorhanden sind, hat etwas befremdliches, da in der Fabrik des Hrn. B. Margulies, dem wir unser Material verdanken, nur sorgfältig entfettete Knochen in Verwendung kommen. [2]) Die Bildung der Nitrile erfolgt offenbar durch die Aufeinanderwirkung

---

[1]) So sehr wir uns bemüht haben, in dem vorliegenden Theile der Untersuchung des Knochenöls jeden einzelnen Körper zu isoliren und zu beschreiben, so glauben wir doch kaum, dass uns nicht eine oder die andere in untergeordneter Menge auftretende Verbindung entgangen sei, und es dürfte im Laufe der Zeit noch manche vielleicht neue Verbindung oder neue Glieder, welche die gefundenen Reihen vervollständigen, aufgefunden werden.

[2]) Es scheint fast als wäre die Knochensubstanz im Stande, mit dem Fette eine lose Verbindung einzugehen, so dass eine Entfettung durch die gewöhnlichen Mittel nicht gelingt.

als Hauptbestandtheile		als Nebenprodukte
Nitrile der	Buttersäure Valeriansäure Capronsäure Isocapransäure . . . Caprinsäure . . . Palmitinsäure Stearinsäure	Pyridin Picolin Lutidin . . . Chinolin . . .
Pyrrol Homopyrrol Dimethylpyrrol . . .		Phenol Propionitril Valeramid . . .
Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung	C_9H_{14} $C_{10}H_{16}$ $C_{11}H_{18}$ . . .	Toluol Aethylbenzol . . . Naphtalin.

von Ammoniak und Fettsäure bei hoher Temperatur im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$\text{I)}\quad \underbrace{C_nH_{2n}O_2}_{\text{Fette Säure}} + NH_3 = OH_2 + \underbrace{C_nH_{2n+1}NO}_{\text{Säureamid}}$$

$$\text{II)}\quad C_nH_{2n+1}NO = OH_2 + \underbrace{C_nH_{2n-1}N}_{\text{Nitrile.}}$$

In der That konnten wir beliebige Quantitäten der Nitrile herstellen, wenn wir durch ein langes, hellrothglühendes, mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr eine Fettsäure destillirten und gleichzeitig einen mässigen Strom von Ammoniak durch die Röhre leiteten. Wir haben den Versuch mit normaler Capronsäure ausgeführt und erhielten dabei ein Oel, welches den charakteristischen Geruch der Cyanide besass. Wir reinigten dasselbe dadurch, dass wir die Flüssigkeit mit Kalilauge schüttelten um das noch vorhandene capronsaure Ammon zu zerlegen, und extrahirten hierauf mit Aether. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein sehr luftempfindliches Oel, in welchem sich nach kurzer Zeit Krystalle zu bilden begannen. Die Krystalle erwiesen sich als das Amid der Capronsäure, die ölige Flüssigkeit als das Nitril derselben. Aus beiden Produkten konnten wir durch die Einwirkung von Aetzkali in der Siedehitze unter Ammoniakentwickelung Capronsäure wiedergewinnen.

Ausser diesen beiden Körpern und Wasser hatte sich nichts gebildet; weder pyrrolartige Verbindungen, noch Basen die der Pyridinreihe angehören, konnten nachgewiesen werden.

Die Entstehung dieser Verbindungen im Thieröl konnte demnach nur auf Rechnung der Leimsubstanz erfolgen. Um dies zu entscheiden, haben wir vollkommen reinen, fettfreien Leim (Gelatine) aus eisernen Retorten bei ziemlich hoher Temperatur destillirt. Hierbei gehen anfänglich Wasser, Ammoniak, Methylamin etc., dann ölige und schliesslich dicke, schwere Massen über. Nach beendigter Destillation wurde das Produkt zur Entfernung der Basen mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; hierbei trat Cyanwasserstoff- und Kohlensäureentwickelung auf; das Oelige wurde braunroth und theilweise verharzt.

Die saure Lösung enthält, wie wir uns auf das bestimmteste überzeugt haben, keine nachweisbare Mengen Pyridin oder dessen Homologen, sondern nur Ammoniak, Methylamin u. dgl.

Das dickliche Oel enthielt Pyrrol und neben Pyrrolroth einen prachtvoll krystallisirten, in Wasser, Alkohol etc. fast unlöslichen, stickstoffhaltigen Körper. Nitrile der Fettsäuren waren absolut nicht gebildet.

Diese beiden Destillationsversuche erklären, so scheint es uns, die Entstehung der Hauptprodukte des Thieröls: die Nitrile werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäuren gebildet, Pyrrol und pyrrolartige Substanzen aber gehen als charakteristische Zersetzungsprodukte aus der Leimsubstanz hervor.

Die Bildung der Körper der Pyridinreihe dürfte die Folge einer secundären Reaction sein, welche nach dem Vorbilde der von Baeyer[1]) ausgeführten Synthese des Picolins erfolgt. Und zwar wirkt das bei der trockenen Destillation der Fette entstehende Acrolein auf Ammoniak, Methylamin etc. ein, wodurch die Bildung eine ungezwungene Erklärung findet. Pyridin selbst dürfte ein Zersetzungsprodukt des Picolins bei hoher Temperatur sein.

Wir haben vorhin erwähnt, dass bei der trockenen Destillation der Gelatine eine prächtig krystallisirende Substanz gebildet wird. Diesen Körper haben wir im Knochentheer nicht gefunden. Wir beabsichtigen, da wir uns durch Vorversuche überzeugten, dass diese Verbindung von hohem Interesse ist, eine grosse Quantität derselben darzustellen, um in einer nächsten Mittheilung über dieselbe ausführlich berichten zu können.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155. 281.

19. Karl Polstorff: Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morphin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen. I.]

(Eingegangen am 8. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kieffer beobachtete schon früher (Ann. Chem. Pharm. 103, 254) die leichte Oxydirbarkeit des Morphins durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung, untersuchte jedoch nicht, welches Oxydationsprodukt hierbei aus dem Morphin entsteht. Versuche, welche ich in dieser Richtung ausführte, ergaben, dass eine Oxydation des Morphins erfolgt, indem aus einem Molekül desselben ein Wasserstoffatom austritt und höchstwahrscheinlich gleichzeitig eine Verkupplung zweier Morphinmoleküle stattfindet (Vgl. Art. V.),

$$2C_{17}H_{19}NO_3 + 2KOH + 2K\,{}^{III}_{3}Fe(CN)_6 = 2H_2O + 2K\,{}^{II}_{4}Fe(CN)_6 + \begin{matrix} C_{17}H_{18}NO_3 \\ | \\ C_{17}H_{18}NO_3 \end{matrix},$$

dieses Oxydationsprodukt daher wohl am besten Oxydimorphin bezeichnet wird.

Feingeriebenes Morphin wurde mit Wasser übergossen, eine berechnete Menge Normalkalilauge zugefügt (Ueberschuss von Kali ist zu vermeiden, da das Oxydimorphin hierin löslich ist), durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten eine Lösung von Kaliumferricyanid in berechneter Menge zufliessen lassen.[1]) Der entstandene, gelbliche Niederschlag wurde abfiltrirt, zunächst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und nun mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Dinatriumcarbonatlösung gekocht, um die letzten hartnäckig anhaftenden Reste von Ferrocyanverbindungen zu entfernen. Das Oxydimorphin hinterblieb als weissliches Pulver. Dasselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die stark verdünnte Lösung mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag völlig verschwunden und die Lösung dann anhaltend auf dem Wasserbade erwärmt. Die Base schied sich hierbei als farbloses, schweres Krystallmehl ab, das aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen Tafeln bestand.

Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. so gut wie ganz unlöslich. Aus den Lösungen ihrer Salze wird dieselbe durch Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate als feinvertheiltes, weisses Pulver abgeschieden, welches sehr schleimig ist und sich kaum vollständig auswaschen lässt. Durch einen Ueberschuss an Alkalihydroxyd wird der Niederschlag gelöst, und zwar leicht durch Kalium- und Na-

[1]) Es ist zweckmässig, während der Oxydation einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit zu leiten.

triumhydroxyd, schwieriger durch Ammonhydroxyd. Aus der Lösung in letsterem scheidet sich beim Erwärmen die Base ab und war dies der einzige Weg, um dieselbe in dichter, krystallinischer Form zu erhalten. Zu den Untersuchungen wurde nur die auf diese Weise abgeschiedene, unter dem Mikroskop ganz gleichmässig krystallinisch erscheinende Verbindung verwendet.

Die Analyse ergab für das krystallinische Oxydimorphin die Zusammensetzung $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 150° vollständig.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$
H_2O	8.56	8.84 pCt.	8.68 pCt.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{34}H_{36}N_2O_6$
C	71.65	71.69	71.59	— pCt.	71.84 pCt.
H	6.77	6.78	6.65	— "	6.33 "
N	—	—	—	4.99 "	4.93 "

Es wurden weiter untersucht das schwefelsaure und das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das schwefelsaure Oxydimorphin, $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3OH\\C_{17}H_{18}NO_3OH\end{matrix}\right| SO_2 + 8H_2O$,

bildet kleine, farblose, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem löslich sind, das Krystallwasser geht bei 125° vollständig fort.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{36}N_2O_6 . H_2SO_4 + 8H_2O$
H_2O	17.92	17.93 pCt.	17.78 pCt.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{36}N_2O_6 + H_2SO_4$
H_2SO_4	14.34	14.86 pCt.	14.71 pCt.

Das chlorwasserstoffsaure Oxydimorphin, $\left.\begin{matrix}C_{17}H_{18}NO_3HCl\\C_{17}H_{18}NO_3HCl\end{matrix}\right| + (?H_2O)$,

wurde als glänzend weisses, undeutlich krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe ist in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich; die Löslichkeit wird durch Anwesenheit freier Säure stark vermindert. Der Gehalt an Krystallwasser scheint je nach den Verhältnissen unter denen das Salz sich ausscheidet, verschieden zu sein. Die erhaltenen Zahlen stimmten für $6\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, gef. 15.24 pCt. und 15.23 pCt., berechnet für $6\frac{1}{2}$ Mol. = 15.48 pCt., doch wurde durch Versetzen der Lösung mit mässig conc. Chlorwasserstoffsäure ein Salz erhalten, welches beim Erhitzen auf 125° nur 3.14 pCt. Wasser verlor, für ein Molekül berechnen sich 2.73 pCt. Ob nicht im ersteren Falle ein Gemenge von Salzen mit verschiedenem Wassergehalt vorlag, konnte nicht entschieden werden, da es auch beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefel-

säure nicht gelang, das Salz in gleichartig krystallisirter Form zu bekommen.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot 2HCl$
Chlorwasserstoffsäure	11.21	11.29 pCt.	11.39 pCt.

Aus den angeführten Analysen ergiebt sich wohl mit Sicherheit, dass dem von mir erhaltenen Oxydationsprodukte des Morphins die Formel $C_{17}H_{18}NO_3$, oder $2C_{17}H_{18}NO_3$ zukommt. Obwohl es mir nicht gelang, basische Salze herzustellen, halte ich die letztere Formel für wahrscheinlicher, weil ich durch ganz gleichartige Oxydation des Methylmorphinjodids (Art. V) eine Ammoniumbase erhielt, welche mit Leichtigkeit basische Salze giebt, in welcher daher unzweifelhaft zwei Morphinmoleküle angenommen werden müssen. Es ist nun wohl mit Sicherheit zu vermuthen, dass in beiden Fällen die Oxydation in gleicher Weise verläuft, da unter ganz gleichen Verhältnissen operirt wurde. Durch Erhitzen des Oxydimorphins mit Methyljodid und Alkohol eine Ammoniumbase darzustellen, die nach dieser Voraussetzung mit der durch Oxydation des Methylmorfinjodids erhaltenen identisch sein musste, gelang nicht. Methyljodid wirkte auch bei tagelangem Erhitzen nicht auf das Oxydimorphin ein, was sich wohl durch die Unlöslichkeit des letzteren in Alkohol erklärt.

In welcher Weise der Austritt von Wasserstoff erfolgt, ob derselbe aus Kohlenwasserstoffgruppen oder aus Hydroxylgruppen austritt, habe ich bislang nicht feststellen können. Ich hoffte dieses dadurch zu entscheiden, dass ich Benzoylchlorid einerseits auf Morphin, andrerseits auf Oxydimorphin einwirken liess. Während nun ersteres mit Leichtigkeit benzoylirt werden kann (Art. VII), ist es mir nicht gelungen, in das Oxydimorphin Benzoylgruppen einzuführen. Bei Temperaturen bis zu 100° erfolgte gar keine Einwirkung, wurde höhere Temperatur (bis zu 125°) angewandt, so entstanden Zersetzungsprodukte, aus welcher kein einheitlicher Körper abgeschieden werden konnte.

Göttingen, 5. Januar 1880.

---

20. K. Broockmann und K. Polstorff: Ueber das Oxymorphin Schützenberger's.

(Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff. II.)

(Eingegangen am 8. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Oxymorphin, welches der eine von uns durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Morphin erhalten hatte, stimmte in seinen Eigenschaften so vollständig mit dem von Schützenberger (Bulletin de la société chim. 1865, t. 4, p. 176) dargestellten Oxymorphin überein,

dass an eine Identität beider Verbindungen kaum zu zweifeln war. Wir haben deshalb die Schützenberger'sche Base genau nach dessen Vorschrift dargestellt und untersucht, und zeigte sich hierbei, dass dieselbe nicht wie Schützenberger angiebt, die Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ besitzt, sondern nach der Formel $C_{34}H_{36}N_2O_6$ zusammengesetzt ist, dass also beim Erwärmen von Silbernitrit mit chlorwasserstoffsaurem Morphin in wässeriger Lösung auf 60° nicht Oxymorphin, sondern Oxydimorphin entsteht nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{19}NO_3HCl + 2NO_2Ag = \left.\begin{matrix} C_{17}H_{18}NO_3 \\ C_{17}H_{18}NO_3 \end{matrix}\right\} + 2AgCl + 2H_2O + 2NO.$$

Es wird schon von Schützenberger (l. c.) angegeben, dass während der Reaction Stickoxyd entweicht; sollte aber durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Silbernitrit und chlorwasserstoffsaurem Morphin ein Oxymorphin von der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ entstehen, so müsste nach der Gleichung

$$2C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 2AgNO_2 = 2C_{17}H_{19}NO_4 + 2AgCl + H_2O + N_2O$$

die Reduction der Salpetigsäure bis zum Stickoxydul herunter gehen, was an für sich schon unwahrscheinlich erscheint.

Schützenberger giebt in seiner Abhandlung an, dass das Oxymorphin in einem Ueberschuss von Ammoniumhydroxyd löslich sei und sich aus dieser Lösung beim Erwärmen in kleinen, aber schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Krystallen ausscheide, derselbe giebt aber nicht an, ob die in dieser Weise abgeschiedene Base zu den Untersuchungen benutzt wurde. Bei der völligen Unlöslichkeit der Base in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dies der einzige Weg dieselbe im reinen, krystallisirten Zustande darzustellen und wurde von uns deshalb nur die derartig gereinigte Verbindung zu den Untersuchungen verwendet.

Die Analysen ergaben:

1. Freie Base.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$.
Wasser (bei 150°)	8.51	8.94 pCt.	8.68 pCt.

Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6$		Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_4$.	
C_{34}	71.84	71.32	71.48	71.60	71.72	—	—	C_{17}	67.77 pCt.
H_{36}	6.33	6.84	6.70	6.69	6.91	—	—	H_{19}	6.31 -
N_2	4.93	—	—	—	—	4.99	4.95	N	4.65 -
O_6	16.90	—	—	—	—	—	—	O_4	21.27 - .

Schützenberger hatte gefunden: C = 67.05 pCt. bis 68.21 pCt., H = 6.3 pCt. bis 6.64 pCt., N = 4.52 pCt. und 4.98 pCt.

2. Schwefelsaures Salz.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6.H_2SO_4+8H_2O$
Wasser (bei 140°)	18.11	17.94 pCt.	17.78 pCt.

	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6H_2SO_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $(C_{17}H_{19}NO_4)_2.H_2SO_4$.
Schwefelsäure	14.71	14.85	14.74	14.86	14.92	14.00 pCt.

Schützenberger fand den Gehalt an Schwefelsäure bedeutend höher, nämlich 20.38 pCt. und 21.13 pCt. H_2SO_4 und berechnete daraus die Formel

$$(C_{17}H_{19}NO_4)_2.H_2SO_4 + (C_{17}H_{19}NO_4)_2.2H_2SO_4,$$

welcher 19.63 pCt. H_2SO_4 entsprechen. Wir haben nach 2—3maligem Umkrystalliren stets ein völlig neutrales Salz erhalten.

3. Chlorwasserstoffsaures Salz.

Dasselbe verlor bei 125° 18.18 pCt. Wasser, für 8 Mol. berechnen sich 18.34 pCt. Das chlorwasserstoffsaure Salz scheint, wie schon in Art. I bemerkt, verschiedene Hydrate zu bilden. (Vergl. auch Art. III u. IV.)

	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6.2HCl$	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_4.HCl$
Chlorwasserstoffsäure	11.39	11.40	10.81 pCt.

Schützenberger fand 9.46 pCt., 10.60 pCt. und 10.28 pCt. HCl. Derselbe beobachtete, dass beim Austrocknen des Salzes eine geringe Menge Salzsäure sich verflüchtigte, ein Verhalten, welches wir bestätigen können. Es lässt sich diese Fehlerquelle jedoch leicht dadurch beseitigen, dass man das Austrocknen nicht an der Luft, sondern in einer Kugelröhre im Wasserstoffstrom ausführt. Es findet dann bei 125° noch keine Zersetzung statt.

Die freie Base sowohl, wie auch die beiden Salze stimmten in Aussehen und ganzem Verhalten vollständig mit dem von einem von uns dargestellten Oxydimorphin überein und die Resultate der Analysen dürften wohl nicht in Zweifel darüber lassen, dass durch Einwirkung von Kaliumferrycyanid in alkalischer Lösung und durch Erwärmen von Silbernitrit mit chlorwasserstoffsaurem Morphin in wässeriger Lösung ein und dieselbe Verbindung und zwar das Oxydimorphin,

$$C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O,$$

entsteht.

Göttingen, 5. Januar 1880.

21. K. Broockmann und K. Polstorff: Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Morphin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff. III.]

(Eingegangen am 8. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Flückiger (Lehrb. der pharmac. Chemie S. 375) lässt das Oxymorphin, ($C_{17}H_{19}NO_4$) darstellen durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Morphin bei Anwesenheit von Alkalicarbonat. Nachdem nun von uns nachgewiesen war, dass nach dem Verfahren Schützenberger's nicht Oxymorphin, $C_{17}H_{19}NO_4$, sondern Oxydimorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6$, entsteht, musste es wahrscheinlich erscheinen, dass auch bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Morphin Oxydimorphin gebildet werde. In der That zeigte sich die Base, als wir dieselbe genau nach der Vorschrift Flückigers darstellten, völlig identisch mit dem Oxydimorphin, wie es im Art. I. beschrieben.

Die Analysen[1]) ergaben:

1. Freie Base.

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$.
Wasser (bei 150°)	8.62 pCt.	8.68 pCt.

	Gefunden				Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C	72.03	71.50	71.57	—	71.84 pCt.
H	7.15	6.81	6.87	—	6.33 -
N	—	—	—	5.10 pCt.	4.93 -

2. Schwefelsaures Salz.

	Gefunden		Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 . H_2SO_4 + 3H_2O$.
	I.	II.	
Wasser (bei 140°)	17.90	17.56 pCt.	17.78 pCt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 . H_2SO_4$.
	I.	II.	
Schwefelsäure	14.61	14.78 pCt.	14.71 pCt.

3. Chlorwasserstoffsaures Salz.

Dasselbe verlor bei 125° 15.73 pCt. Wasser. (Vergl. Art. I u. II.)

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 . 2HCl$
Chlorwasserstoffsäure	11.24 pCt.	11.39 pCt.

Göttingen, 5. Januar 1880.

[1]) Auch hier haben wir nur die durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung in ganz reinem Zustande abgeschiedene Verbindung zu den Untersuchungen verwendet.

22. K. Broockmann und K. Polstorff: Ueber die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Morphin in ammoniakalischer Lösung.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff. IV.]

(Eingegangen am 8. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim längeren Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft beobachteten wir die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, welche sich wie das Oxydimorphin zu verhalten schien. Wir versuchten deshalb grössere Mengen derselben darzustellen, indem wir eine stark verdünnte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Morphin (1:600) mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzten und diese Flüssigkeit dann in weiten, offenen Gefässen längere Zeit an der Luft stehen liessen. Schon nach einigen Tagen begann die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, während die Flüssigkeit sich gleichzeitig gelblich färbte. Bei öfterem Nachfüllen von Ammoniumhydroxyd schien nach etwa drei Wochen die Ausscheidung beendet zu sein. Der Niederschlag wurde nun abfiltrirt, in salzsäurehaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniumhydroxyd bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages versetzt und dann anhaltend erwärmt. Es schieden sich hierbei kleine, farblose Krystalle aus, welche sich als Oxydimorphin erwiesen. (Es wurden ca. 60 pCt. des angewandten Morphins an reiner Verbindung gewonnen.)

Die Analysen ergaben:

1. Freie Base.

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$
Wasser (bei 150°)	8.87 pCt.	8.68 pCt.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	
C	71.90	71.59	71.50	—	71.84 pCt.
H	6.77	6.94	6.71	—	6.33 -
N	—	—	—	4.99	4.93 - .

2. Schwefelsaures Salz.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{34}H_{36}N_2O_6.H_2SO_4 + 8H_2O$
Wasser (bei 140°)	17.72	17.96 pCt.	17.78 pCt.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{34}H_{36}N_2O_6 . H_2SO_4$
Schwefelsäure	14.82	14.41 pCt.	14.71 pCt.

3. Chlowasserstoffsaures Salz.

Dasselbe verlor bei 125° 13.63 pCt. Wasser. (Vergl. Art. I—III.)

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2O_6 . 2HCl$
Chorwasserstoffsäure	11.26 pCt.	11.39 pCt.

Pelletier beschreibt (Ann. Chem. Pharm. 16, 50) eine Base, welche er aus rohem, durch Ammoniumhydroxyd aus Opiumauszügen abgeschiedenen Morphin isolirte, und Pseudomorphin nannte. Einige Angaben, welche Pelletier über das Verhalten dieser Base giebt, machen es wahrscheinlich, dass derselbe Oxydimorphin, entstanden durch Oxydation des Morphins in den ammoniakalischen Flüssigkeiten, in nicht reinem Zustande unter Händen gehabt hat.

Göttingen, 5. Januar 1880.

23. K. Polstorff: Ueber die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Methylmorphinjodid.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen. V.]

(Eingegangen am 8. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Methylmorphinjodid wird in alkalischer Lösung mit derselben Leichtigkeit durch Kaliumferricyanid oxydirt, wie das Morphin selbst, und zwar erfolgt die Reaction nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{19}NO_3CH_3J + 2K_3\overset{III}{Fe}(CN)_6 + 3KOH = \begin{matrix} C_{17}H_{18}NO_3CH_3J \\ \vdots \\ C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH \end{matrix} + 2K_4\overset{II}{Fe}(CN)_6 + KJ + 2H_2O.$$

Es entsteht also das basische Jodid des Methyloxydimorphins.

Es wurde eine conc. Lösung von Methylmorfinjodid mit einer berechneten Menge Kalilauge (auf 2 Mol. $C_{17}H_{19}NO_3CH_3J$ = 1 Mol. KOH) versetzt, und unter Einleiten von Kohlensäure berechnete Mengen einer Lösung von Kaliumferricyanid (2 Mol.) und Kaliumhydroxyd (2 Mol.) zufliessen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung einige Minuten gekocht, wobei sich kleine Mengen von Berlinerblau abschieden. Diese wurden durch Filtration entfernt, das Filtrat concentrirt und nun mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten schied sich das basische Methyloxydimorphinjodid in schwach gefärbten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein und farblos erhalten werden konnten.

Basisches Methyloxydimorphinjodid

$$\begin{matrix} C_{17}H_{18}NO_3CH_3J \\ \vdots \\ C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH \end{matrix} + 5H_2O.$$

Dasselbe bildet farblose, kleine Täfelchen, welche mit deutlich alkalischer Reaction leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser sich lösen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$ ⋮ $C_{17}H_{18}NO_3CH_3ON + 5H_2O$
Wasser (bei 125°)	11.22 pCt.	10.82 pCt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$ ⋮ $C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
	1.	2.	3.*	
C	58.18	58.20	— pCt.	58.22 pCt.
H	6.81	6.67	— ·	5.79 ·
J	—	—	17.33 ·	17.13 · .

Neutrales Methyloxydimorphinjodid,
$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
⋮
$C_{17}H_{18}NO_3CH_3J + 4H_2O$.

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen des basischen Jodids in heisser, sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure. Beim Erkalten der Lösung schied es sich in schwach gelblich gefärbten, kleinen, vierseitigen Säulen, deren Endkanten abgestumpft sind, ab. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$ ⋮ $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J + 4H_2O$
Wasser (125°)	8.31 pCt.	7.79 pCt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$ ⋮ $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
	I.	II.	
Jod	29.34	29.31 pCt.	29.81 pCt.

Dieses neutrale Jodid wurde auch erhalten durch Erhitzen des basischen Jodids mit Methyljodid und starkem Alkohol in böhmischen Röhren auf 125°. (Dieser Versuch wurde ausgeführt, als die Constitution des basischen Methyloxydimorphinjodids noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen war und es sollte dadurch festgestellt werden, ob wirklich das basische Jodid einer Diammoniumbase vorlag, beide Stickstoffatome der Verbindung also fünfwerthig belastet waren, da im anderen Falle Anlagerung von Methyljodid erfolgen musste.) Nach dem Erkalten des Röhreninhaltes wurde das abgeschiedene, schwere, krystallinische Pulver abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle glichen vollständig denen des neutralen Jodids und zeigte die weitere Untersuchung, dass dieses wirklich vorliege.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$: $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J + 4H_2O$
Wasser (bei 125°)	7.44 pCt.	7.79 pCt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$: $C_{17}H_{18}NO_3CH_3J$
C	50.55	— pCt.	50.70 pCt.
H	5.76	— "	4.95 "
J	—	29.39 "	29.81 "

Neutrales Methyloxydimorphinsulfat

$$C_{17}H_{18}NO_3CH_3O \\ \vdots \\ C_{17}H_{18}NO_3CH_3O \Big\} SO_2 + 4H_2O.$$

Zur Darstellung des neutralen Sulfats wurde die siedende Lösung des basischen Jodids mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und dann eine siedende Lösung von Silbersulfat zufliessen gelassen, solange noch Ausscheidung von Silberjodid erfolgte. Nachdem letzteres abfiltrirt, wurde der geringe Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Flüssigkeit durch Einkochen concentrirt. Nach dem Erkalten schied sich das neutrale Methyloxydimorphinsulfat in gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen ab, die in heissem Wasser leicht, etwas schwieriger in kaltem löslich sind.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3O$: $SO_2 + 4H_2O$
Wasser (bei 100°)	9.39 pCt.	9.40 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3O$: $C_{17}H_{18}NO_3CH_3O$ $\Big\} SO_3$
Schwefelsäure	14.12 pCt.	14.12 pCt.

Wird die heisse, conc. Lösung des neutralen Sulfats mit Ammoniumhydroxyd im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich beim Erkalten basisches Salz in farblosen, glänzenden Schuppen ab. Dasselbe scheint ein Gemenge von einfach-basischem Sulfat mit überbasischem Sulfat zu sein. Für das einfach-basische Sulfat berechnen sich 7.39 pCt. H_2SO_4, gefunden wurden 6.53 und 6.35 pCt.

Methyloxydimorphinhydroxyd,

$$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH \\ \vdots \\ C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH + 7H_2O.$$

Die freie Base aus dem Jodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd abzuscheiden gelingt nicht, da das Silberoxyd oxydirend

auf dieselbe einwirkt. Wohl aber kann man von dem Sulfat durch Behandlung mit Bariumhydroxyd zur freien Base gelangen.

Das Sulfat wurde in wenig Wasser gelöst, eine conc. Lösung von Bariumhydroxyd in geringem Uebersehuss zugefügt und dann Kohlenstoffdioxyd eingeleitet, um das überschüssige Bariumhydroxyd in Carbonat überzuführen. Es wurde dann anhaltend gekocht, um etwa entstandenes saures Bariumcarbonat zu zersetzen, darauf das Gemenge von Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltrirt und das durch kleine Mengen von Zersetzungsprodukten gelblich gefärbte Filtrat bis auf einen geringen Rest verdunstet. Dieser wurde noch heiss mit siedendem Alkohol versetzt, so lange noch eine Ausscheidung erfolgte. Es blieb hierbei ein grosser Theil der färbenden Substanzen in der alkoholischen Flüssigkeit, während die Base sich als schweres, undeutlich krystallinisches Pulver abschied. Durch Auflösen in etwas heissem Wasser und nochmaligen Ausfällen mit starkem Alkohol wurde dieselbe gereinigt. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH + 7H_2O$
		$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
Wasser (bei 120°)	16.28 pCt.	16.62 pCt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{18}NO_3CH_3OH$
C	68.12	68.72	— pCt.	68.35 pCt.
H	7.20	7.16	— -	6.96 -
N	—	—	4.56 -	4.44 -

Göttingen, 5. Januar 1880.

---

24. K. Broockmann u. K. Polstorff: Ueber Methylmorphinhydroxyd.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff VI.]

(Eingegangen am 8. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

How stellte zuerst Methylmorphinjodid und Aethylmorphinjodid dar (Ann. Chem. Pharm. 88, 336) und suchte aus diesen durch Kaliumhydroxyd in wässeriger Lösung nicht zerlegbaren Verbindungen die Hydroxylverbindungen durch feuchtes Silberoxyd abzuscheiden. Er erhielt die letzteren jedoch nicht im reinen, zur Analyse geeigneten Zustande. Wir haben diese Versuche mit dem Methylmorphinjodid

wiederholt und zeigte sich hierbei, dass stets Ausscheidung von reducirtem Silber erfolgt, dass demnach das Silberoxyd bei Anwesenheit der starken Base oxydirend wirkt und die von How erhaltene, dunkelgefärbte, amorphe Masse neben dem Methylmorphinhydroxyd auch Oxydationsprodukte desselben enthielt. Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid konnte also nicht zur Abscheidung der Base im reinen Zustande verwendet werden; der Versuch, die Umsetzung mit frischgefälltem Quecksilberoxyd zu bewirken, führte ebenfalls nicht zum Ziele, da auch dieses unter Abscheidung von Quecksilber oxydirend wirkte. Nachdem sodann Erhitzen mit Bleihydroxyd auch negatives Resultat ergeben hatte (es erfolgte wohl theilweise, aber nie vollständige Umsetzung), gelang es uns schliesslich, die Base im reinen, krystallisirten Zustande zu erhalten, indem wir das Jodid zunächst durch Umsetzung mit Silbersulfat in das Sulfat überführten und dieses durch Bariumhydroxyd zersetzten. Nachdem der Ueberschuss an Bariumhydroxyd durch Kohlenstoffdioxyd entfernt war, wurde die schwach gefärbte Lösung der Base bis fast zum Syrup concentrirt und dann in der etwa 10fachen Menge starken Alkohols aufgenommen. Als wir darauf diese alkolische Lösung vorsichtig mit Aether versetzten, schied sich zunächst in geringer Menge eine dunkelgefärbte, harzartige Masse aus, und aus der fast farblos gewordenen Lösung krystallisirte auf erneuten Zusatz von Aether das Methylmorphinhydroxyd in farblosen oder schwach gelblich gefärbten, zarten Nadeln. Dieselben enthalten 5 Mol. Krystallwasser, welches beim Liegen an trockener Luft zum grossen Theil entweicht. In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich, die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung dunkelgefärbter, nicht krystallisationsfähiger Produkte.

Die Analysen ergaben

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH+5H_2O$
Wasser (bei 60°)	22.31	21.80 pCt.	22.11 pCt.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH$
C	68.61	67.79	67.60	— pCt.	68.14 pCt.
H	7.82	7.80	7.68	— -	7.26 -
N	—	—	—	4.66 -	4.41 -

Die etwas starke Differenz im Kohlenstoffgehalte bei Analysen 1 und 3 machte es wahrscheinlich, dass die zur Analyse 1 verwandte Substanz, bei deren Austrocknung die Temperatur nicht genau auf 60° gehalten war, geringe Zersetzung erlitten hatte. Wir führten deshalb noch 2 Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen mit nicht entwässerter Verbindung aus und erhielten folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH+5H_2O$
C	53.13	53.23 pCt.	53.07 pCt
H	8.23	8.08 -	8.11 -.

Die Abscheidung des Methylmorphinhydroxyds in reinem Zustande scheint uns deshalb von Interesse, weil die Hydroxylverbindungen der meisten Ammoniumbasen bislang nicht in reiner, krystallisirter Form bekannt sind. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass der hier eingeschlagene Weg auch zur Abscheidung der Hydroxylverbindungen anderer methylirter, äthylirter etc. Nitrilbasen benutzt werden kann und ist der eine von uns augenblicklich damit beschäftigt, dieses bei einigen anderen Alkaloiden zu versuchen.

Göttingen, 5. Januar 1880.

25. K. Polstorff: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Göttingen von K. Polstorff. VII.]

(Eingegangen am 8. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Benzoylverbindungen des Morphins wurden von Beckett und Wright (Jorn. of the Chem. soc. 28. I. p. 23) dargestellt. Dieselben erhielten durch Erhitzen von entwässertem Morphin mit Benzoësäure ein Monobenzoylmorphin, $C_{17}H_{18}NO_3COC_6H_5$, durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid ein Dibenzoylmorphin, $C_{17}H_{17}NO_3(COC_6H_5)_2$. (Wright, der die Formel des Morphins verdoppelt, nennt dieselben Dibenzoylmorphin und Tetrabenzoylmorphin.) Beide Verbindungen vereinigten sich mit Säuren zu Salzen, besassen also noch basische Eigenschaften. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin erhielt ich dagegen ein tribenzoylirtes Morphin, welches sich nicht mit Säuren zu Salzen vereinigt, in welchem also die basischen Eigenschaften durch die grosse Anhäufung von sauren Gruppen ganz aufgehoben sind.

Entwässertes Morphin wurde mit dem doppelten Gewicht Benzoylchlorid in Röhren von böhmischem Glas eingeschlossen und einige Stunden auf 100—110° im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt in grösseren Mengen heissen Wassers aufgenommen, Ammoniumhydroxyd in geringem Ueberschuss zugefügt und erwärmt bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Das in Form einer grauen, krümeligen Masse abgeschiedene Tribenzoylmorphin wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann aus Alkohol krystallisirt,

Tribenzoylmorphin, $C_{17}H_{16}NO_3(COC_6H_5)_3$. Schmp. 186°.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Das Tribenzoylmorphin bildet grosse, farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 186° unzersetzt schmelzen. Dasselbe ist in Wasser ganz unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure gehen kleine Mengen in Lösung, es entsteht hierbei jedoch kein beständiges Salz, denn beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung unverändert im amorphen Zustande wieder ab. Auch durch Behandlung mit conc. Salzsäure konnte kein Salz dargestellt werden.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.		$C_{17}H_{16}NO_3(COC_6H_5)_3$
C	76.09	76.12	76.26	—	—	pCt.	76.38 pCt.
H	5.84	5.75	5.83	—	—	-	5.19 -
N	—	—	—	2.89	2.70	-	2.35 -

Bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Morphin sind also drei Benzoylgruppen in das letztere eingetreten. Da nun durch die Darstellung des Methylmorphinhydroxyds das Morphin als Nitrilbase charakterisirt ist, am Stickstoffatom desselben also keine vertretbare Wasserstoffatome mehr haften, so können die Benzoylgruppen nur für Wasserstoffatome in Hydroxylgruppen eingetreten sein. Es ist demnach anzunehmen, dass sämmtliche drei Sauerstoffatome des Morphins als Hydroxylgruppen vorhanden sind, nicht aber, wie Wright (l. c.) aus der Bildung des Dibenzoylmorphins schloss, nur zwei als Hydroxylgruppen, das dritte aber in anderer Bindungsform.

Göttingen, 5. Januar 1880.

---

26. C. Graebe u. H. Caro: Ueber Acridin.

(Eingegangen am 14. Januar 1880.)

Schon seit längerer Zeit war es unsere Absicht, die Untersuchung des Acridin's wieder aufzunehmen, um womöglich dessen Constitution aufzuklären. Die früheren Beobachtungen in Bezug auf das Verhalten dieser Base gegen Jodäthyl, und ferner der Geruch, machten es wahrscheinlich, dass das Acridin zu der Klasse der Chinoline gehöre. Die Auffindung des Anthrachinolins, eines in Betreff der physikalischen Eigenschaften, wie Farbe und Fluorescenz, dem Acridin so äusserst ähnlichen Körpers, gab einen ferneren Anstoss, die aus dem Theer stammende Base von Neuem zu untersuchen.

Wir hatten früher gefunden, dass das Acridin gegen Chromsäure ausserordentlich beständig ist. Bei einer Wiederholung der früheren Versuche fanden wir dieselben vollkommen bestätigt. Nur bei tagelangem Kochen mit Chromsäure und Eisessig wird es angegriffen.

Es ist uns aber doch gelungen, das Acridin zu oxydiren und zwar am leichtesten mit übermangansaurem Kali. Je nach dem man einen Ueberschuss dieser Oxydationsmittel anwendet oder nicht, ob man in saurer oder alkalischer Lösung arbeitet, entstehen verschiedene Produkte. Genauer haben wir zuerst eine Säure untersucht, die wir Acridinsäure nennen wollen und die sich unter folgenden Bedingungen bildet.

10 g salzsaures Acridin wurden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde aus einem Tropftrichter eine Lösung von 60 g Permanganat in einem Liter Wasser äusserst langsam zufliessen gelassen und öfters umgeschüttelt. Die Lösung darf nie einen Ueberschuss von übermangansaurem Kali enthalten. Die Dauer der ganzen Operation nahm ungefähr 36 Stunden in Anspruch. Das Erwärmen und Zufliessenlassen wurde Nachts unterbrochen. Die filtrirte, farblose Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt. Erst nach mehrstündigem Stehen beginnt eine Ausscheidung von feinen Nadeln, deren Menge sich allmälig vermehrt. Durchschütteln mit etwas Aether befördert die Ausscheidung der entstandenen Säure. Die Ausbeute hängt wesentlich davon ab, dass nie ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali vorhanden ist. Aus 10 g salzsaurem Acridin wurden bei guten Operationen 2—2.7 g Säure erhalten.

Die Acridinsäure scheidet sich beim Erkalten heiss gesättigter wässeriger Lösungen in Form feiner langer Nadeln aus. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heissem Wasser löslich. Beim Erwärmen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser, verwandeln sich die Nadeln in bräunlich gefärbte Tafeln. Diese Umwandlung tritt schon bei 70° ein. Löst man die Tafeln in Wasser, so erhält man beim Erkalten die ursprünglichen Nadeln wieder. Aus Alkohol, in dem die Säure leicht löslich ist, krystallisirt sie in denselben Nadeln. Aether löst die Säure sehr schwierig.

Die Acridinsäure hat in Form der Nadeln die Zusammensetzung $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$. Bei längerem Liegen über Schwefelsäure (12—14 Tagen) verliert sie ein Molekül Krystallwasser, eben so geht dieselbe Wassermenge beim Erwärmen auf 80—90° fort. Die oben erwähnten Tafeln haben die Zusammensetzung $C_{11}H_7NO_4 + H_2O$.

Beide Formen der Acridinsäure verlieren beim Erhitzen auf 120—130° alles Krystallwasser und ein Molekül Kohlensäure, und verwandeln sich in die eine einbasische Säure, die der Formel $C_{10}H_7NO_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Die Analysen der Metallsalze zeigen, dass die Acridinsäure eine zweibasische Säure ist.

Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt sie als freie Säure wieder aus; fügt man Platinchlorid hinzu, so verhält sie sich ebenso.

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat zerlegt sich die Acridinsäure in Chinolin und Kohlensäure. Sie wurde in einer kleinen Glasretorte mit der dreifachen Menge gelöschtem Kalk erwärmt. Schon bei gelinder Hitze erfolgt Zersetzung ohne Schwärzung. Mit den Wasserdämpfen geht reichlich ein farbloses, leicht bewegliches, nicht erstarrendes Oel über, welches den reinen, durchdringenden Geruch des Chinolins besitzt. Am Schlusse der Destillation bei gesteigerter Hitze setzt sich im Retortenhals ein krystallinisches Sublimat und ein dunkelgelber, öliger Beschlag in geringer Menge an. Letzteres zeigt den Geruch und die charakteristische Fichtenholzreaction des Indols in sehr ausgeprägter Weise. Diese Nebenprodukte bilden sich etwas reichlicher, wenn man gebrannten Kalk statt gelöschten anwendet.

Das Chinolindestillat ist leicht in Salzsäure löslich und giebt mit Kaliumbichromatlösung ein schönes, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Salz, das sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirt. Durch Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein Platinsalz in Form von Nadeln. Dasselbe wurde aus Wasser krystallisirt, wobei eine geringe Menge eines Rückstands ungelöst blieb, der offenbar von etwas beigemengtem Indol oder einer anderen leicht veränderlichen Base herrührte. Es wurden die schönen, für Chinolin charakteristischen, goldgelben, glänzenden Nadeln erhalten.

Um sicher zu gehen, dass die Substanz einheitlich ist, wurden verschiedene Krystallisationen analysirt. Der Platingehalt entsprach immer genau der Formel $(C_9H_7N, HCl)_2PtCl_4$. Gefunden 29.3 pCt., 29.3 pCt. und 29.4 pCt., während die Formel 29.4 pCt. erfordert.

Die Acridinsäure zerfällt demnach in Chinolin und Kohlensäure, und ist als eine Chinolinbicarbonsäure,

$$C_9H_5N(CO_2H)_2 + 2H_2O,$$

zu betrachten.

Die Acridinsäure geht beim Erhitzen auf 120—130° vollständig in eine Chinolinmonocarbonsäure über. Sowohl die oben erwähnten Nadeln wie die Tafeln lieferten nach dem Erwärmen auf 130° bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_7NO_2$ entsprechen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wurden Krystalle erhalten, welche beim Erwärmen nichts an Gewicht verloren und bei der Verbrennung genau dieselben Werthe gaben. Die durch Erhitzen der Acridinsäure dargestellte Säure löst sich ausserordentlich langsam in Wasser. Am besten löst man sie in etwas Alkohol und fügt dann Wasser hinzu. Sie krystallisirt in kleinen, undeutlichen Tafeln. Sie wurde immer wasserfrei erhalten. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 275° und bräunt sich etwas.

Sie löst sich leicht in Alkohol, ziemlich reichlich in heissem Wasser und wenig in kaltem Wasser.

Sie bildet mit Basen wie mit Säuren Salze. Beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk liefert sie gleichfalls Chinolin.

Das Silbersalz, $C_9H_6N \cdot CO_2Ag$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reichlicher in heissem Wasser und krystallisirt in kleinen, farblosen Säulen.

Das Kupfersalz ist in Wasser unlöslich und wird als grünlichblauer Niederschlag beim Vermischen von einer Kupferoxydlösung mit der Auflösung des Ammoniumsalzes der Chinolincarbonsäure erhalten. Dasselbe entspricht der Formel $(C_9H_6NCO_2)_2$ Cu.

Das in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich reichlich lösliche Platindoppelsalz krystallysirt in röthlich-gelben Tafeln. Es ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung

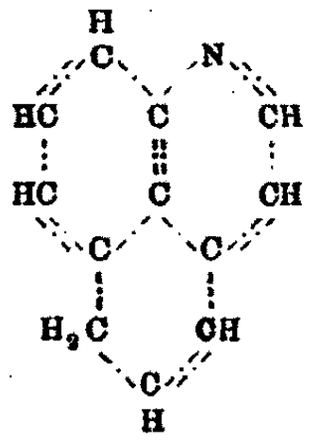
$$(C_{10}H_7NO_2, HCl)_2 PtCl_4.$$

Nach den Eigenschaften der freien Säuren und der Salze ist die aus dem Acridin erhaltene Chinolincarbonsäure nicht identisch mit der Cinchoninsäure von Weidel (Ann. Chem. Pharm. 173, 84).

Die Zusammensetzung der Acridinsäure zeigt, dass das Acridin ein Chinolinderivat ist, in dem zwei Atome Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Gruppen ersetzt sind, dem Acridin also die Formel

$$C_9H_5N(C_3H_4)''$$

zukommt. Bei der grossen Beständigkeit des Acridins gegen Chromsäure kann man wohl kaum annehmen, dass die drei Atome Kohlenstoff und die vier Atome Wasserstoff in Form zweier offener Seitenketten in Chinolin enthalten ist. Es ist wahrscheinlicher, dass sie einem geschlossenen Ring angehören. Dem Acridin würde dann die durch folgende oder eine ähnliche Formel ausgedrückte Constitution zukommen.



Dieselbe erklärt einerseits die grosse Beständigkeit des Acridins, andererseits die Bildung einer Chinolinbicarbonsäure. Auch die Entstehung des weiter unten erwähnten Oxydationsprodukt, dessen Unter-

suchung aber noch nicht abgeschlossen ist, spricht zu ihren Gunsten. Genauer discutiren werden wir die Constitution des Acridins, wenn unsere Untersuchung weiter fortgeschritten ist. Wir haben obige Formel mitgetheilt, um zu zeigen, welches Bild wir uns vorläufig von der Structur des Acridins gemacht haben.

Bei einem Versuch, eine grössere Menge (300 g) von salzsaurem Acridin in Acridinsäure zu verwandeln, und bei dem sich anfangs auch diese Säure gebildet hatte, zeigte sich nach dem Stehen über Nacht in Folge eines Ueberschusses von Permanganat die Flüssigkeit den anderen Tag roth gefärbt. Die Acridinsäure war vollständig zerstört, dagegen liessen sich durch Aether in Wasser leicht lösliche Säuren ausziehen, welche in ihren Eigenschaften den aus Chinolin von Dewar erhaltenen Säuren entsprechen. Wir sind mit deren näherer Untersuchung noch beschäftigt.

Oben wurde schon angeführt, dass Acridin beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig nur äusserst schwierig angegriffen wird. Als wir den Versuch aber mehrere Tage fortsetzten, erhielten wir ein Oxydationsprodukt, welches weder basische noch saure Eigenschaften besitzt. Schneller lässt sich derselbe Körper erhalten, wenn man Acridin in Eisessig löst und in die kochende Flüssigkeit rasch nach einander die zwei- bis dreifache Menge von feingepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen einträgt. Man verdünnt nach der Oxydation, welche kaum eine halbe Stunde dauert, fügt schweflige Säure hinzu, um gefällte Manganverbindungen zu lösen, wäscht den Niederschlag gut aus und zieht mit Salzsäure und dann mit Alkohol aus. Der Rückstand wird aus Eisessig krystallisirt. Es werden gelbe Nadeln erhalten, welche bei 320° noch nicht schmelzen, in gelben Nadeln sublimiren, sich kaum in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in kaltem Eisessig, reichlicher in heissem, lösen. Sie lösen sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Durch Wasser wird das Oxydationsprodukt wieder gefällt.

Die Analysen zeigen, dass ein Atom Sauerstoff in ein Molekül Acridin eingetreten ist. Bisher wurde aber für die Formel $C_{12}H_7NO$ der Wasserstoff etwas zu hoch gefunden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird dieses sauerstoffhaltige Produkt in Acridin zurückverwandelt. Seinem Verhalten nach ist es wohl als ein Keton anzusehen. Die oben gegebene aufgelöste Formel würde die Bildung einer derartigen Verbindung vollkommen genügend erklären. Es würde sich die Gruppe CH_2 in CO verwandeln.

27. A. Ladenburg: Künstliche Alkaloide.[1])

(Eingegangen am 14. Januar 1880.)

In einer früheren Mittheilung[2]) habe ich gezeigt, dass aus tropasaurem Tropin beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad eine Base gewonnen wird, die in Bezug auf Zusammensetzung und viele andere Eigenschaften mit dem Atropin übereinstimmt. Ich bringe nun heute den Nachweis der vollständigen Identität dieser künstlich gewonnenen Base mit dem Atropin.

	Natürliches Atropin	Künstliches Atropin
Krystallform	Glänzende Nadeln	ebenso
Schmelzpunkt	113.5°[3])	113.5°
Verhalten gegen Gerbsäure	Bewirkt in sehr verdünnter neutraler Lösung des Chlorhydrats eine weisse, in verd. Salzsäure leicht lösliche Fällung	ebenso
Kaliumquecksilberjodid	In saurer Lösung weisser, käsiger Niederschlag	ebenso
Jod in Jodkalium	Braunes Oel, das nach einiger Zeit krystallisirt	ebenso
Pikrinsäure	In mässig verdünnten und sauren Lösungen entsteht ein schön krystallisirter Niederschlag	ebenso
Goldchlorid	Erzeugt in sauren Lösungen einen gelben, öligen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallisirt. Die trocknen Krystalle beginnen bei 135° zu schmelzen. (Planta)	ebenso. Die Krystalle beginnen bei 134° zu schmelzen
Beim Einleiten von Cyangas	wird die alkoholische Lösung der Base roth	ebenso
Beim Erwärmen mit H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ u. späteren Wasserzusatz	Benzoëgeruch	ebenso
Erwärmen mit conc. H_2SO_4	schwacher Orangeblüthengeruch	ebenso

Die Salze des Atropins zeigen bekanntlich mit Mineralsäuren Schwierigkeit zu krystallisiren (vgl. Planta, Ann. Chem. Pharm. 74, 245), doch gelang es nach der Methode von Maitre (Dictionnaire de chimie I, 482) hübsche Nadeln des Sulfats darzustellen. Hier lasse ich auch noch die Analyse des Golddoppelsalzes folgen.

---

[1]) Der Berliner Akademie am 4. Aug. 1879 vorgelegt.

[2]) Diese Berichte XII, 941.

[3]) In meiner früheren Mittheilung ist durch einen Druckfehler der Schmelzpunkt des nat. Atropins zu 115.5° angegeben.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3HCl, AuCl_3$
C	32.19 pCt.	32.48
H	4.22 -	3.82.

Die mydriatische Wirkung des Atropins wurde durch Herrn Prof. Völkers als der des natürlichen in jeder Beziehung identisch festgestellt. Bei Behandlung einer menschlichen Pupille mit 3 Tropfen einer 1procentigen Lösung des neutralen Chlorhydrats dieser Base trat maximale Erweiterung der Pupille und vollkommene Lähmung der Accommodation ein, welche etwa eine Woche andauerte.

Die Vergleichungen der physiologischen Wirkungen übernahmen die HHrn. Professoren Hensen und Falck. Dieselben haben festgestellt, dass ebenso wie das natürliche Atropin gemäss der Untersuchungen von Schmiedeberg, Koppe und von Ruckert, so auch das künstliche Atropin die Eigenschaft besitzt, den durch Muscarin hervorgerufenen Stillstand des Herzens zu heben. Ich lasse die Beobachtungen als Beleg folgen:

Ein Frosch hatte um	$5^h 22'$	84 Herzschläge pro Minute,
- - - -	$5^h 25'$	wurde er durch Muscarin (durch Hrn. Prof. Schmiedeberg gütigst übersandt,) vergiftet,
- - - -	$26'30$	Stillstand des Herzens,
- - - -	$29'$	Injection einer sehr geringen Menge von künstlichem Atropinsulfat in den Bauch,
- - - -	$31'$	ist der Herzschlag wieder lebhaft: 72 mal pro Minute und bleibt so.
- - - -	$6^h 12'$	56 Herzschläge in der Minute. Das Thier ist völlig gelähmt.
Ein andrer Frosch hatte um	$5^h 40'$	88 Herzschläge in der Minute,
- - - - -	$43'$	wurde er durch Muscarin vergiftet,
- - - - -	$43'30''$	Stillstand des Herzens,
- - - - -	$44'$	1 Contraction pro Minute,
- - - - -	$45'$	2 - - -
- - - - -	$46'$	5 - - -
- - - - -	$47'$	4 - - -
- - - - -	$48'$	6 - - -
- - - - -	$50'$	9 - - -
- - - - -	$51'$	0 - - -
- - - - -	$52'$	6 - - -
- - - - -	$54'$	3 - - -
- - - - -	$55'$	1 - - -
- - - - -	$56'$	4 - - -
- - - - -	$57'$	4 - -

Ein andrer Frosch hatte um	$5^h 58'$		2 Contractionen pro Minute, Injectionen von Atropinsulfat in den Bauch, welches wegen Lähmung des Kreislaufs langsam absorbirt wird.
- - - - -	$59'$		
- - - - -	$6^h 1'$	3	Contractionen pro Minute,
- - - - -	$2'$	8	- - -
- - - - -	$3'$	8	- - -
- - - - -	$4'$	8	- - -
- - - - -	$5'$	9	- - -
- - - - -	$6'$	10	- - -
- - - - -	$7'$	11	- - -
- - - - -	$8'$	15	- - -
- - - - -	$9'$	35	- - -
- - - - -	$10'$	44	- - -
- - - - -	$11'$	48	- - -

Durch die Gesammtheit dieser Versuche ist die Identität des künstlichen und des natürlichen Atropins zweifellos erwiesen.

Die Herstellung von Atropin durch Behandlung von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure gab mir die Hoffnung, auch andere, dem Tropin ähnliche Basen, durch Behandlung anderer Tropinsalze mit Salzsäure zu gewinnen. Diese Hoffnung hat sich in vollem Maasse bestätigt, so dass in dieser Weise eine ganze Klasse von Alkaloiden dargestellt werden kann, welche sich wie das Atropin selbst von dem Tropin ableiten und die ich als Tropeïne bezeichne.[1])

Ich will drei solcher Körper hier kurz beschreiben, während ich mir weitere Mittheilungen über diese, sowie über einige andere, die ich mit Hrn. stud. Meyer gemeinschaftlich untersuche, für später vorbehalte.

Salicyltropeïn. Es wird ganz ähnlich wie künstliches Atropin, nämlich durch längere Behandlung von salicylsaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad gewonnen und aus der Lösung durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu hübschen Blättchen, welche filtrirt, gepresst und in wenig Alkohol gelöst werden. Diese Lösung scheidet beim Eingiessen in Wasser ein Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt.

Das Salicyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_3$, wird so in weissen, seidenglänzenden Blättchen gewonnen, die zwischen 57 und 60° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Es ist

---

[1]) Es wäre möglich, dass das im Jahre 1876 von Buchheim aus Tropin und Chlorbenzoyl dargestellte Benzoyltropin auch zu den Tropeïnen gehört.

eine starke Base, die in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Die Zusammensetzung ist durch die folgenden Analysen festgestellt:

	Berechnet f. $C_{15}H_{19}NO_3$	Gefunden
C	68.98	68.85
H	7.25	7.55
N	5.49	5.55.

Das Salicyltropeïn entsteht daher ähnlich wie das Atropin nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}NO + C_7H_6O_3 = C_{15}H_{19}NO_3 + H_2O.$$

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln. Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der selbst in heissem Wasser schwer löslich ist. Mit Goldchlorid wird ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz erhalten. Durch Pikrinsäure entsteht ein amorpher Niederschlag, Kaliumqueckselberjodid bewirkt eine weisse, käsige Fällung, Gerbsäure in neutraler Lösung einen weissen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Jod in Jodkalium bewirkt die Ausscheidung eines braunen Oels.

Das Salicyltropeïn ist ein schwaches Gift. 0.025 g in neutraler Lösung tödteten ein Frosch innerhalb weniger Stunden, dagegen blieben 0.05 g bei einem Kaninchen ohne jede Wirkung. Pflanzenfresser scheinen daher, wie gegen Atropin, auch gegen dieses Gift weniger empfindlich zu sein. Auf die Pupille wirkt Salicyltropeïn nicht ein.

Oxytoluyltropeïn oder Homatropin entsteht aus mandelsaurem Tropin und verdünnter Salzsäure mit grosser Leichtigkeit. Schon nach wenigen Stunden haben sich reichliche Mengen der Base gebildet und wenn man die Einwirkung der Salzsäure auf dem Wasserbad mehrere Tage andauern lässt, so erhält man eine gute Ausbeute an diesem interessanten Körper. Aus der salzsauren Lösung fällt durch Kaliumcarbonat ein nicht erstarrendes Oel, welches durch Chloroform entzogen wird und nach der Destillation des Lösungsmittels wieder als Oel zurückbleibt. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus entweder als Golddoppelsalz oder als Pikrat gefällt. Diese beiden Verbindungen lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und dadurch völlig rein erhalten. Aus der reinen Goldverbindung lässt sich durch Schwefelwasserstoff das reine Homatropinchlorhydrat gewinnen. Aus dem Pikrat lässt sich die Base in der Weise wieder abscheiden, dass man es in viel heissem Wasser löst, so dass es in der Kälte gelöst bleibt und dann einen Ueberschuss von Kaliumcarbonat zusetzt und mit Chloroform ausschüttelt. Dieses wird zur Entfernung von Spuren des Pikrats wieder mit etwas Kaliumcarbonatlösung geschüttelt, dann über Kaliumcarbonat getrocknet und abdestillirt. Auch hier hinter-

bleibt das Homatropin als Oel und es ist bisher nicht gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten.

Homatropingoldchlorid, $C_{16}H_{21}NO_3$, HCl, $AuCl_3$, fällt meist ölig aus, krystallisirt aber bald und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Man erhält es dann in schwerlöslichen, hübschen Prismen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_3$, HCl, $AuCl_3$	Gefunden
Au	31.95	31.76
C	31.26	31.27
H	3.58	3.58.

Das Pikrat fällt ölig oder harzig, wird aber bald krystallinisch. Es löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in gelben, glänzenden Blättchen. Die Zusammensetzung

$$C_{16}H_{21}NO_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$$

ist durch folgende Analyse bestätigt:

	Berechnet	Gefunden
C	52.38	52.42
H	4.76	5.05
N	11.11	10.88.

Von den weiteren Reactionen gebe ich noch Folgendes an: Die saure Lösung des Chlorhydrats giebt mit Gerbsäure keine Trübung, mit Kaliumquecksilberjodid einen weissen, käsigen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid ein weisses Oel, durch Jod in Jodkalium entstehen gelbe Krystalle neben einem schwarzen Oel. Durch Platinchlorid bildet sich in concentrirter Lösung ein amorpher Niederschlag und aus dem Filtrat erhält man beim Verdunsten hübsche Nadeln.

Das Homatropin wirkt auf die menschliche Pupille fast ebenso energisch erweiternd ein wie das Atropin. In der hiesigen ophtalmologischen Klinik sind eine grosse Reihe von Versuchen angestellt worden, um die mydriatische Wirkung des Homatropins genau festzustellen. Es ergiebt sich daraus, dass in vielen Fällen Homatropin zweckmässigere Anwendung findet denn Atropin, und es steht demnach eine therapeutische Benutzung des Homatropins in Aussicht.

Phtalyltropeïn. Diese Verbindung, welche sich aus Phtalsäure, Salzsäure und Tropin ähnlich wie die anderen Tropeïne, aber nur in geringer Menge, darstellen lässt, wurde bisher nur ungenügend untersucht. Die Base bildet in reinem Zustand bei 70° schmelzende, weisse, seidenglänzende, filzige Nadeln, die in Wasser sehr schwer, aber leicht in Alkohol löslich sind. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{24}H_{32}N_2O_4$	Gefunden
C	69.90	69.62
H	7.77	8.10.

Die Reactionen sind denen des Atropins ähnlich, doch unterscheidet es sich durch ein schwerer lösliches, in hübschen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Die Existenz der Tropeïne, von denen einige, wie das Atropin, stark mydriatisch wirken, legte die Vermuthung nahe, dass die anderen natürlich vorkommenden und mydriatisch wirkenden Alkaloide auch zu den Tropeïnen gehören. Ich habe deshalb eine nähere Untersuchung des Hyoscyamins begonnen, welche schon jetzt jene Hypothese wahrscheinlich macht.

Das Hyoscyamin ist bisher im reinen Zustand nicht bekannt, obgleich Merck in Darmstadt ein nahezu reines Produkt in den Handel bringt. Doch habe ich meine bisherigen Versuche hauptsächlich mit einem selbst aus Hyoscyamus bereiteten und einem von Trommsdorff bezogenen Präparat ausgeführt. Alle enthalten übrigens denselben Körper. Zur Reinigung wird das noch unreine Präparat in Goldsalz verwandelt, dieses aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die salzsaure Lösung durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung gefällt. Die abgeschiedene Base wird in wenig Alkohol gelöst und durch Eingiessen in Wasser gefällt. Dies wird so häufig wiederholt, bis das gewonnene Produkt durch weiteres Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Das Hyoscyamin ist mit dem Atropin isomer.[1]) Dies wurde sowohl durch die Analyse der Base selbst, wie des Golddoppelsalzes erwiesen:

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$	Gefunden
C	70.59	70.47
H	7.95	8.24
N	4.84	4.96.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl, $AuCl_3$	Gefunden
C	32.38	32.68
H	3.82	4.09
Au	31.23	30.89.

Dass aber Hyoscyamin und Atropin nicht identisch sind, ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen, die ich selbst machte und einer Reihe anderer, die seit längerer Zeit bekannt sind und die ich hier unerwähnt lasse: Das Hyoscyamin bildet kleinere, weniger gut ausgebildete Nadeln wie das Atropin, es schmilzt schon bei 108.5, Atropin bei 113.5. Das Goldsalz des Hyoscyamins fällt auch meist erst ölig, erstarrt aber viel leichter wie das des Atropins und krystallisirt aus

[1]) Nach Höhn und Reichardt entspricht die Zusammensetzung des Hyoscyamins der Formel $C_{15}H_{23}NO_3$.

Wasser in schönen Blättern, die nach dem Trocknen einen prachtvollen Goldglanz zeigen, was beim Atropingold nicht der Fall ist. Das letztere schmilzt bei 135°, während Hyoscyamingold erst bei 159° schmilzt.

Ich habe auch die Zerlegung des Hyoscyamins durch Baryt, über welche schon Angaben von Höhn und Reichardt (Ann. 157, 98) vorliegen, zu studiren begonnen. Die Hyoscinsäure hat etwa die früher beobachteten Eigenschaften, doch schmilzt sie jedenfalls über 116° und nicht bei 104—105° wie die ebengenannten Forscher angeben, ihre Zusammensetzung ist aber die der Tropasäure, $C_9 H_{10} O_3$. Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet	Gefunden	Höhn und Reichardt
C	65.06	65.15	65.1
H	6.03	6.42	6.45.

Auch in ihren sonstigen Eigenschaften steht sie der Tropasäure nahe. Ueber Identität oder Verschiedenheit spreche ich mich hier noch nicht aus, ebenso wenig kann ich über die dabei gebildete Base genauere Angaben machen, doch gleicht sie sehr dem Tropin. Ich denke darüber nächstens weitere Mittheilungen geben zu können, ebenso wie über Duboisin und Belladonin, die ich in ähnlicher Richtung untersuche.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Januar 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 26. Januar 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest das unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wilhelm von Recklinghausen, Bonn, Meckenheimerstrasse 33;
Henrik Sundt, Berlin NW., Georgenstr. 34/36;
E. Schulze, Poppelsdorf bei Bonn;
Camille Ashman, Löwen in Belgien;
Heinr. Goldschmidt, Prag, techn. Hochschule;
Henry Grimmer, Truman's Brewery, Burton on Trent;
George Tate, Würzburg;
Peter Pirath, Bonn;
Dr. J. M. A. Krampe, Breda;
Dr. Bruno Terne, Philadelphia;
Dr. Eug. Borgmann, Wiesbaden;
Dr. Franz Swaty, Görlitz;
Leopold Mayer, Wien;
L. Bordet, Paris;
S. E. Simon, Berlin;
W. A. Ross, London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. J. M. Candri, Groningen, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule (durch B. v. d. Meulen und R. Scheffer);
O. Dumcke, Assistent, A. Zander, W. Meyer, stud. phil., Königsberg i. Pr., chem. Univers.-Laborat. (durch W. Lossen und R. Blochmann);

Jos. Koechlin, Chemiker in St. Denis bei Paris [bei A. Poirrier] (durch J. Piccard und F. Krafft);

Prof. R. Schöffel, K. K. Bergakademie in Leoben (durch H. Wichelhaus und M. Salzmann);

E. Meisinger, Carlsruhe, Polytechnicum (durch K. Birnbaum und W. Kelbe);

Carl Gerhardt, Heddernheim bei Frankfurt a. M. (durch F. Kümmell und J. Hörmann);

Dr. B. von Anrep, Erlangen, Physiolog. Institut (durch J. Rosenthal und Th. Weyl);

Bronislaus Lnatowice, Assistent, Warschau, Universitäts-Laborat. (durch W. Leppert und F. Tiemann);

Heinrich Max Müller, Berlin, Mohrenstr. 61
Karl Heine, Berlin NW., Georgenstrasse 34/36
(durch Ferd. Tiemann und P. Koppe).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Repertorium der technischen Literatur. Neue Folge. Jahrg. 1877 und Jahrg. 1878. Herausg. von Bruno Kerl. Leipzig 1878 und 1879. (Vom Herausgeber.)

Fischer, Ferdinand. Die chemische Technologie des Wassers. 2. (Schluss-) Liefrg. Braunschweig 1880. (Vom Verf.)

Bericht der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau über den Zeitraum vom 13. 12. 1878 bis 25. 1 1879. Nebst 2 biographischen Skizzen und einem Verzeichniss in der Umgegend von Hanau vorkommender Schmetterlinge. Hanau 1879. (Von der betr. Gesellsch.)

Prätorius-Seidler, Gustav. Zur Kenntniss des Cyanamids. Inaug.-Diss. Leipzig 1879. (Vom Verf.)

Dennstedt, Max. Derivate des Parabromanilins. Darstellung, Krystallform und Eigenschaften des Orthothioameisensäurebenzyläthers. Inaug.-Diss. Berlin. (1879.)

Polytechnisches Notizblatt. XXXV Jahrg. No. 1. (V. Hrn. Prof. Boettger.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1880.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Sarnow, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Es wird beschlossen, in Zukunft eine systematisch geordnete Berichterstattung über die ausserhalb der Gesellschaft im In- und Auslande veröffentlichten chemischen Arbeiten in den Berichten zum Abdruck zu bringen, und mit der Anordnung der Referate Herrn

E. Mylius zu betrauen. Das Secretariat soll alsbald die erforderlichen weiteren Schritte in dieser Angelegenheit veranlassen.

2) Herr Wichelhaus wird beauftragt, dem Vorstande Vorschläge zur Verbesserung der Redaction der in den Berichten zu veröffentlichenden Originalabhandlungen zu machen.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

28. Adolf Baeyer und O. R. Jackson: Ueber die Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils und des Chinolins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die in einer früheren Mittheilung[1]) beschriebene Synthese des Chinolins auf nassem Wege zunächst auf der Bildung des Hydrocarbostyrils beruht, so mussten zur Gewinnung der Homologen des Chinolins die Bedingungen studirt werden, unter denen Homologe des Hydrocarbostyrils entstehen.

Als erstes Ergebniss stellte es sich heraus, dass die Bildung des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils genau in derselben Weise stattfindet, wie die des Cumarins und des Hydrocumarins (Anhydrid der Hydrocumarsäure).

Bekanntlich hat Perkin[2]) gezeigt, dass das Cumarin nicht das Anhydrid der Orthocumarsäure, sondern einer isomeren Säure ist, welche von Williamson durch Behandlung von Cumarin mit Alkalien erhalten worden ist, und die im freien Zustande sofort wieder in Cumarin übergeht. Die Orthocumarsäure dagegen lässt sich nicht durch Erhitzen in Cumarin überführen, wohl aber durch Erwärmen der Acetylorthocumarsäure über ihren Schmelzpunkt.[3])

Ganz ebenso verhält sich nun die Orthoamidozimmtsäure. Die durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus der Orthonitrozimmtsäure erhaltene Säure geht nicht von selbst in Carbostyril über, sie zeigt grosse Neigung zum Verharzen und zersetzt sich beim Erhitzen. Dagegen liefert die Acetylorthoamidozimmtsäure beim Erhitzen Carbo-

[1]) Diese Berichte XII, 1320.

[2]) J. chem. soc. 1877, I., 417. Vergl. darüber auch Fittig, Ann. Chem. Pharm. 200, 95.

[3]) Tiemann u. Herzfeld, diese Berichte XI, 287.

styril, welches sich sonst durch Behandeln der Orthonitrozimmtsäure (Chiozza) oder des Aethers derselben[1]) mit Schwefelammonium darstellen lässt. Offenbar liegt also dem Carbostyril eine Säure zu Grunde, welche zu der Orthoamidozimmtsäure in demselben Isomerieverhältniss steht, wie die Säure des Cumarins zu der Orthocumarsäure, ein Verhältniss, welches die grösste Aehnlichkeit mit den Beziehungen der Maleïn- zu der Cumarsäure hat.

Diese Uebereinstimmung lässt sich nun noch weiter verfolgen. Ebenso wie das Reductionsprodukt der Fumarsäure, die Bernsteinsäure, nur in einer Modification bekannt ist und in dieser leicht ein Anhydrid bildet, so liefert auch das Reductionsprodukt der Orthocumarsäure schon bei der Temperatur des Wasserbades ein Anhydrid, und die Orthoamidohydrozimmtsäure ist überhaupt gar nicht im freien Zustand bekannt, sondern geht spontan in das innere Anhydrid, das Hydrocarbostyril, über.

Wenn es sich daher darum handelt, Homologe des Hydrocarbostyrils darzustellen, so kann man der Analogie nach sicher sein, in allen Fällen zum Ziele zu gelangen, wo das Cumarin existirt. Bekanntlich hat Perkin aus dem Salicylaldehyd mittelst Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure die entsprechenden Homologen des Cumarins dargestellt. Die aus Bittermandelöl mit diesen Säuren gewonnenen Homologen der Zimmtsäuren müssen daher auch ein Homologes des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils geben. Dieser Schluss hat sich nun auch vollständig bestätigt, wie aus den folgenden in der Buttersäurereihe angestellten Versuchen hervorgeht.

Behandelt man die Phenylangelikasäure von Fittig und Bieber, welche nach der Perkin'schen Methode mittelst Bittermandelöl und normaler Buttersäure dargestellt wurde, mit Natriumamalgam, so entsteht die entsprechende Phenylvaleriansäure. Diese wird nitrirt und das rohe Gemisch von Nitrosäuren reducirt. Aus der darin enthaltenen Orthosäure bildet sich dann ein Homologes des Hydrocarbostyrils, welches sich aus der sauren Reductionsflüssigkeit ausscheidet, während die anderen Stellungen angehörenden Amidosäuren gelöst bleiben.

Was die Constitution der Phenylangelikasäure betrifft, so hat Perkin die Annahme gemacht, dass dieselbe durch die Formel

$$C_6H_5\,CH = CH\,CH_2\,CH_2\,CO_2\,H$$

ausgedrückt werde, während Fittig[2]) geneigt ist, sie in folgender Weise aufzufassen:

$$C_6H_5 \cdots CH = C\begin{matrix}\nearrow CH_2\,CH_3\\ \searrow CO_2\,H\end{matrix}$$

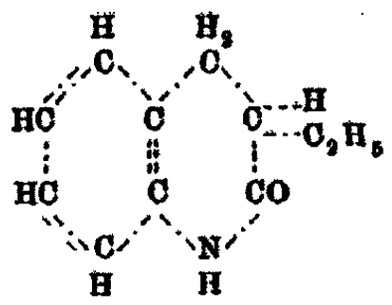
[1]) Morgan, Ch. News 36, 269.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 172.

Das Verhalten des Hydrocarbostyrils der Phenylvaleriansäure beweist, dass Fittig Recht hat.

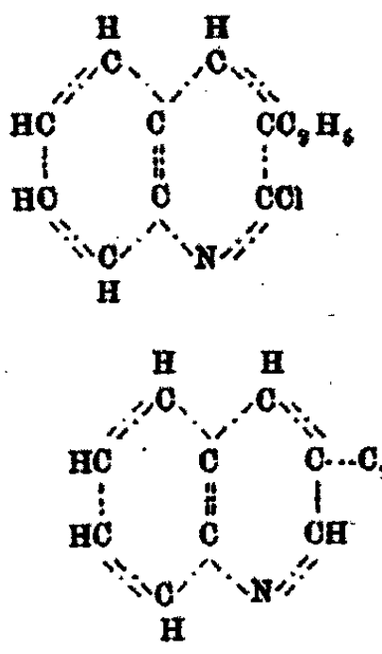
Behandelt man nämlich das Hydrocarbostyril dieser Säure mit Phosphorpentachlorid, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}NCl$, welcher sich ganz ähnlich verhält wie das aus dem Hydrocarbostyril gewonnene Dichlorchinolin, und auch ebenso wie letzteres bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in eine chlorfreie Base $C_{11}H_{11}N$ vom Charakter des Chinolins übergeht. Dieses übereinstimmende Verhalten der Phenylpropionsäure und der Phenylvaleriansäure macht es nun in hohem Grade wahrscheinlich, dass letztere sich nicht von der normalen Valeriansäure, sondern von der α-Aethylpropionsäure ableitet. Hieraus ergeben sich folgende Formeln:

$C_6H_5CH = C(C_2H_5)CO_2H$ Phenyläthylacrylsäure.

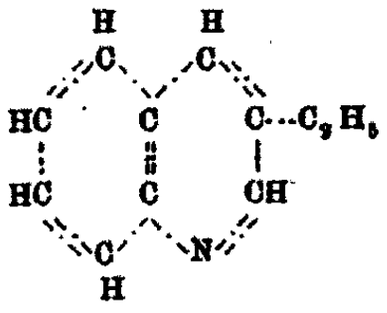
$C_6H_5CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$ Phenyläthylpropionsäure.



Aethylhydrocarbostyril.

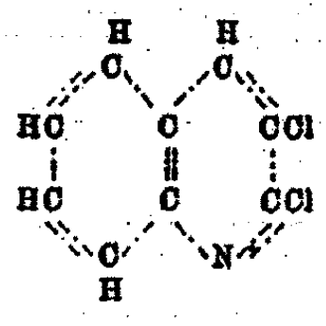


Aethylchlorchinolin.



Aethylchinolin.

Der Umstand, dass in dem äthylirten Chlorprodukt nur ein Chloratom enthalten ist, während bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Hydrocarbostyril ein Dichlorchinolin entsteht, spricht dafür, dass in letzterem das zweite Chlor an der Stelle befindlich ist, wo im Aethylchinolin das Aethyl steht, wie folgende Formel zeigt:



Dichlorchinolin.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Auffassung ist der Umstand, dass die mit der Phenyläthylpropionsäure isomere normale Phenylvalerians*äure kein Hydrocarbostyril liefert. Diese Säure erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Hydrocinnamylacrylsäure, welche Perkin aus Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid und Reduction der so erhaltenen Säure mit Natriumamalgam gewonnen hat:

$$C_6H_5CH{=}CHCOH + CH_3CO_2H = C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHCO_2H + H_2O$$

Cinnamylacrylsäure.

$$C_6H_5CH{=}CHCH_2CH_2CO_2H$$

Hydrocinnamylacrylsäure.

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$$

Normale Phenylvalerians*äure.

Behandelt man die normale Phenylvalerians*äure mit Salpeters*äure und reducirt nachher, so erhält man, wie eben angegeben, keine dem Hydrocarbostyril ähnliche Substanz. Da es nun in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass ein Theil der rohen Nitros*äuren aus der Orthos*äure besteht, so geht daraus hervor, dass die Orthoamidophenylvalerians*äure nicht im Stande ist, ein inneres Anhydrid zu bilden, wie es die Phenyläthylpropions*äure thut, und dass daher die Bildung solcher Körper bis jetzt nur bei Säuren von dem Charakter der Phenylessig- und der Phenylpropions*äure bekannt ist.

Dieses Resultat ist insofern von allgemeinerem Interesse, als danach die Existenz von Homologen des Chinolins mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff in dem Seitenring unwahrscheinlich erscheint, was vollständig mit der Koerner'schen Hypothese übereinstimmt, dass das Chinolin ein Naphtalin ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.

Im folgenden ist das thatsächliche Material kurz zusammengestellt.

Phenyläthylpropions*äure.

Phenylangelikas*äure wird mit dem 5—10 fachen Gewicht Wasser übergossen und die berechnete Menge Natriumamalgam unter Umschütteln allmälig hinzugefügt. Die Reduction geht sehr leicht ohne

Wasserstoffentwicklung von statten; um indess sicher zu sein, dass die Reaction vollständig zu Ende geführt sei, wurde die Masse noch mit überschüssigem Amalgam digerirt. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich die Phenyläthylpropionsäure aus der alkalischen Flüssigkeit als ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt die Substanz als ein farbloses Oel, welches in einer Kältemischung nur dickflüssig wird, aber nicht erstarrt. Sie siedet bei 272° (Quecksilber nicht ganz im Dampf) ohne Zersetzung. Die Analyse der freien Säure gab nur annähernd stimmende Zahlen. Gef. C 73.3; H 7.8 berechnet für die Formel:

$$CH_2(C_6H_5)CH(C_2H_5)CO_2H = C_{11}H_{14}O_2$$

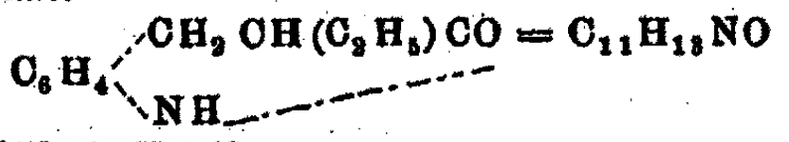
C 74.16 pCt., H 7.9 pCt.

Das Silbersalz dagegen, ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich und gegen Licht sehr beständig ist, lieferte befriedigende Resultate: gef. Ag: 1) 37.68, 2) 37.85 pCt.; berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}AgO_2$ Ag: 37.90 pCt. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der Lösung als Firniss ein.

Aethylhydrocarbostyril.

Die Phenyläthylpropionsäure wurde in kleinen Mengen (4—5 g) zu der 4fachen Menge rauchender Salpetersäure unter Abkühlen mit Wasser portionenweise hinzugesetzt. Beim Eingiessen der Säure in Wasser scheidet sich ein gelbes Oel aus, welches nur theilweis fest wird. Dieses Nitroprodukt wurde nun nach dem Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei man zweckmässig die Substanz in kleinen Portionen zum Reductionsgemisch hinzufügt und je nach der Schnelligkeit der Reaction entweder erwärmt oder abkühlt. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit mit heissem Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, heiss abfiltrirt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Aus den so gewonnenen Flüssigkeiten scheidet sich das Aethylhydrocarbostyril zum Theil nach längerem Stehen in Krystallen ab. Schneller gelangt man zum Ziel durch Extrahiren mit Aether und Behandeln des Extracts mit kochender, verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus der reinen Substanz. Die Ausbeute betrug 18 pCt. Die Analyse ergab ergab C 75.11; H 7.73 pCt.

Die Formel



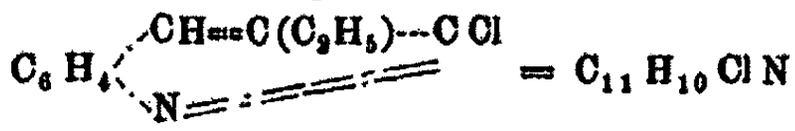
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2\,CH(C_2H_5)\,CO \\ NH \end{cases} = C_{11}H_{13}NO$$

verlangt: C 75.43; H 7.43.

Das Aethylhydrocarbostyril ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Kochendes Wasser löst es ziemlich schwer, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit kleine Krystalle aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt, und giebt kein Doppelsalz mit Platinchlorid. Saure Eigenschaften besitzt es gar nicht, da es in Alkalien ebenso leicht löslich ist wie in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 87—88°. Nach dem Erstarren wurde er öfter bei 76° gefunden, stieg dann aber nach längerem Stehen auf die ursprüngliche Höhe.

Aethylchlorchinolin.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Aethylhydrocarbostyril. Man verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Dichlorchinolins aus Hydrocarbostyril, nur muss bei der Destillation mit Dampf die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt werden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1.9 g auf 3 g angewandte Substanz. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen, welche für die Formel:



$$= C_{11} H_{10} Cl N$$

stimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.39	68.93
H	5.38	5.22
Cl	18.40	18.52.

Das Aethylchlorchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser, in dem es auch in der Wärme schwer löslich ist. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, besitzt einen schwachen Geruch und schmilzt bei 72—73°.

Die Substanz ist eine schwache Base und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz, welches in Alkohol leicht löslich ist, aber beim Behandeln mit heissem Wasser zersetzt wird, indem die Base sich wieder in Form eines in der Kälte erstarrenden Oeles abscheidet.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

Die Formel:

	$(C_{11}H_{10}ClN, HCl)_2 PtCl_4$ verlangt	Gefunden
Pt	24.78	24.44.

Bei der Darstellung des gechlorten Aethylchinolins hinterbleibt nach dem Abtreiben mit Dampf ein krystallinischer Rückstand, der

durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Die Substanz ist chlorfrei, schmilzt bei 168° und giebt mit Platinchlorid ein durch Wasser zersetzbares Doppelsalz. Die geringe Menge des Materials gestattete nur eine Platinbestimmung. Da bei der Darstellung des Dichlorchinolins als Nebenprodukt Carbostyril erhalten wird, so ist dieser Körper vielleicht Aethylcarbostyril, womit die Analyse übereinstimmt.

$(C_{11}H_{11}NO, HCl)_2 PtCl_4$ verlangt		Gefunden
Pt	26	25.4.

Aethylchinolin.

Die Reduction des getrockneten Aethylchinolins wurde in derselben Weise mittelst einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig ausgeführt, wie dies bei der Darstellung des Chinolins aus Dichlorchinolin beschrieben ist. Die aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Dampf übergetriebene Base war sofort rein, wie aus der Analyse des Platindoppelsalzes hervorgeht.

Die Formel:

$(C_{11}H_{11}N, HCl)_2 PtCl_4$ verlangt 27.14 Pt,

die bei 110° getrocknete Substanz gab 26.93 und 26.84 Pt. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, gab die Substanz:

	Berechnet	Gefunden
C	36.36	36.62
H	3.3	3.49
Pt	27.14	27.0.

Das Platinsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, viel schwerer als die entsprechende Chinolinverbindung, in Alkohol ist es unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen, kurzen, orangegelben Krystallen, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren und daher wahrscheinlich Krystallwasser enthalten.

Die freie Base verhält sich ähnlich wie Chinolin, riecht aber nicht so stark. Der Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden. Ob das Aethylchinolin mit dem Kryptidin identisch oder isomer ist, muss dahin gestellt bleiben. Leider verhinderte die geringe zu Gebote stehende Quantität die Ueberführung in die betreffende Chinolincarbonsäure. Dieser Versuch würde ein grösseres Interesse beanspruchen, weil die Constitution des Aethylchinolins und damit auch die der entsprechenden Carbonsäure bekannt ist. Was die Benennung der verschiedenen isomeren Chinolinsubstitutionsprodukte betrifft, welche die Substituenten im stickstoffhaltigen Ring enthalten, so wollen wir die 3 Kohlenstoffatome desselben vom Stickstoffatom ab gerechnet mit α, β, γ bezeichnen, die vorliegende Base würde demnach als β-Aethylchinolin zu benennen sein.

Normale Phenylvaleriansäure.

Perkin[1]) hat durch Behandeln der aus Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltenen Cinnamenylacrylsäure mit Natriumamalgam die Hydrocinnamenylacrylsäure dargestellt, welche er als ein Oel beschreibt und nur unvollständig untersucht hat. Die Cinnamenylacrylsäure wurde einige Zeit, zuletzt bei 100°, mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt und so die Hydrosäure als ein Oel erhalten, welches im Exsiccator auch nach längerer Zeit nicht erstarrte. Im Kältegemisch wird dieselbe jedoch gleich fest, und bringt dann auch durch Berührung die ölige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Krystallisiren in Form grosser, farbloser Blättchen, welche bei 28—29° schmelzen. Man kann die Substanz aus Petroleumäther umkrystallisiren, aus dem sie sich im Kältegemisch ohne Veränderung des Schmelzpunktes abscheidet. Diese Hydrocinnamenylacrylsäure ist, wie auch Perkin aus seinen unvollkommen stimmenden Analysen geschlossen, durch Addition von nur 2 At. Wasserstoff entstanden und daher noch eine ungesättigte Verbindung. Fügt man Brom zu der Schwefelkohlenstofflösung der Säure hinzu, so bildet sich ein in Prismen krystallisirendes Additionsprodukt, welches aus einem Gemenge von Petroleumäther und wenig Chloroform umkrystallisirt den Schmelzpunkt 108—109° zeigte und die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}Br_2O_2$ besitzt: Br gef. 46.93, ber. 47.63.

Auch rauchende Bromwasserstoffsäure giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt.

Während Natriumamalgam nicht im Stande ist, die Hydrocinnamenylacrylsäure in eine gesättigte Säure überzuführen, so gelingt dies leicht mit Jodwasserstoff, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass das Natriumamalgam nur das dem Carboxyl zunächst liegende Kohlenstoffpaar mit Wasserstoff versieht.

Zur Darstellung der Phenylvaleriansäure erhitzt man die Hydrocinnamenylacrylsäure mit dem 15fachen Gewicht Eisessigjodwasserstoff während 6 Stunden auf 160°.

Auf Zusatz von Wasser und schwefliger Säure scheidet sich die neue Säure als ein bald erstarrendes Oel ab, und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Stehen noch ein beträchtlicher Theil heraus. Zur Analyse wurde die Substanz aus Petroleumäther umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Die Formel $C_{11}H_{14}O_2$ verlangt C 74.16; H 7.87, gef. C 73.88; H 7.85.

Die Säure schmilzt bei 58—59°, löst sich nur schwer in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in rhombischen Blättern auskrystallisirt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Das Bariumsalz ist schwer, das Silbersalz unlöslich.

---

[1]) Chem. Soc. 1877, I, 408.

Die Phenylvaleriansäure giebt beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure sowohl in der Kälte als auch bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroprodukt. Bei der Reduction verwandelte sich dies in ein rothes Oel, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich war. Es hatte sich also kein Körper vom Charakter des Hydrocarbostyrils gebildet.

Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schluss dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. direct ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Ketongruppe (CO) vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören.

Ueber das Resultat dieser Versuche, welche schon in Angriff genommen sind, soll nächstens berichtet werden.

---

20. B. Goës: Ueber das Diphenyldiimidonaphtol.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es entsteht durch die Einwirkung von Anilin und Toluidinen auf Diimidonaphtol eine Anzahl sehr schöner Körper, die sich besonders durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Die Einwirkung geht unter Ammoniakabspaltung vor sich, indem die beiden Imidwasserstoffe durch Phenylgruppen ersetzt werden.

Das Diimidonaphtol wurde leicht nach der Methode von Graebe (Ann. Chem. Pharm. 154, 303.) aus dem unter dem Namen Martiusgelb in dem Handel befindlichen Dinitronaphtolkalium dargestellt. Man erhält nach dieser Methode das salzsaure Diimidonaphtol in schönen, langen, rothbraunen, glänzenden Nadeln. Ich benutzte zu meinen Versuchen hauptsächlich das salzsaure Salz, weil dieses leichter zu erhalten ist als die freie Basis und auch die Einwirkung in der gleichen Weise vor sich ging.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol geht am leichtesten und giebt auch sehr gute Ausbeuten; die Einwirkung von den

Toluidinen giebt sehr schlechte Ausbeuten, indem sich hauptsächlich schmierige Nebenpunkte bilden.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidinaphtol findet ungefähr bei 100—130° statt, es tritt starkes Schäumen ein, und es entwickeln sich reichliche Mengen von Ammoniak. Sobald die Masse ruhig geschmolzen und die Ammoniakentwicklung zu Ende, wurde die Reaction als beendigt betrachtet. Als Reactionsmasse erhält man eine schwarzbraune Masse, die sehr leicht schmilzt. Nach mehreren Versuchen fand ich, dass die besten Verhältnisse 1 Theil salzsaures Diimidonaphtol auf 1 Theil Anilin sind; das entspricht ungefähr 1 Mol. Diimidonaphtol auf 2 Mol. Anilin. Bei diesen Verhältnissen scheint fast alles Anilin in Reaction zu treten, denn es wird wenig wiedergewonnen. Die Reactionsmasse wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf behandelt und dann einige Male mit Wasser ausgekocht. Es bleibt nun eine schwarze, feste Masse zurück, die sich leicht in Alkohol, noch leichter in Aether und Benzol löst. Heisser Alkohol nahm die Masse mit brauner Farbe auf, und man erhielt beim günstigen Verlauf der Reaction schon nach dem Erkalten braune Krystallmassen. Durch mehrmaliges Behandeln mit Thierkohle in alkoholischer Lösung erhält man schliesslich einen sehr schönen, in langen, rothen Nadeln krystallisirenden Körper. Der reine Körper ist sehr schwer in Alkohol löslich, was seine Reinigung sehr erleichtert; in Benzol und Aether ist er sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Er bildet schöne, in metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Salze, die sich in Wasser mit rother Farbe lösen. Er schmilzt constant bei 182° und lässt sich sublimiren. Der Körper zeichnet sich durch eine sehr grosse Beständigkeit aus, er kann hoch erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Salpetrige Säure wirkt nicht auf ihn ein. Auch der Einwirkung von Essigsäureanhydrid widersteht er mit grosser Hartnäckigkeit. Nur beim Kochen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid oder beim Einschliessen im Rohr mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen auf 180—190° wird er schliesslich verändert; man erhält aber dann schmierige Produkte, aus denen keine krystallisirbare Verbindungen erhalten werden konnten. Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur auf den Körper ein und zerstört ihn unter Verkohlung. Durch Zinn und Salzsäure lässt er sich leicht reduciren, besonders in alkoholischer Lösung; die Lösung wird farblos, oxydirt sich aber sehr leicht an der Luft und nimmt wieder die ursprüngliche Färbung an. In Folge der schnellen Oxydation konnte auch das Reductionsprodukt nicht rein erhalten werden.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_5OH\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = 2NH_3 + C_{10}H_5OH\begin{matrix}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}.$$

Die Analysen entsprechen gut dieser Formel:

	Gefunden				Berechnet
C	80.87	81.05	81	—	81.48
N	—	—	—	9.1	8.64
O	—	—	—		4.94
H	5.2	5.09	5.5	—	4.94.

Ich habe auch ein Platinsalz dargestellt und bestimmt, welches in schönen, kleinen, braunen Blättchen krystallisirt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Gefunden		Die Formel $\left(C_{10}H_5OH\begin{matrix}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{matrix}HCl\right)_2 PtCl_4$ verlangt
Pt	18.15 18.3	18.6.

Die Einwirkung von Toluidinen geht in gleicher Weise vor sich, nur weniger glatt und nicht so lebhaft. Wie schon erwähnt, erhält man aber sehr viele schwarze Nebenprodukte. Ich liess 1 Molekül salzsaures Diimidonaphtol auf 2 Moleküle Paratoluidin einwirken. Die Reaction erfolgt bei 100—130°, jedoch darf man diese Temperatur nicht überschreiten, während eine höhere Temperatur bei der Einwirkung von Anilin nicht von Nachtheil ist. Die Ausbeute ist hier sehr ungünstig und man hatte Mühe, die Verbindung rein zu erhalten. Die Reactionsmasse wurde in gleicher Weise mit Wasserdampf behandelt und mit Wasser ausgekocht, jedoch ein anderes Reinigungsverfahren befolgt. Ich löste die Masse in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure und entfernte durch Ausfällen mit Wasser die schmierigen Produkte. In der abfiltrirten, rothen Lösung blieb die salzsaure Verbindung zurück; durch Ausfällen mit Ammoniak erhielt ich einen rothen, flockigen Niederschlag, der dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Der Körper krystallisirt gleichfalls in rothen Nadeln, die aber nicht beständig sind. Charakteristisch für die Substanz ist das allmälige Zerfallen der Nadeln in ein feines Krystallmehl, sogar im Alkohol. Das Krystallmehl besitzt eine bräunliche Farbe, der Körper aber ist der gleiche. Die Substanz zeichnet sich auch durch ihre Beständigkeit aus und besitzt fast die gleichen Eigenschaften wie die Verbindung aus Anilin. Die Analysen stimmten auf die Formel:

$$C_{10}H_5OH\begin{matrix}NC_6H_4CH_3\\NC_6H_4CH_3\end{matrix}.$$

Die Substanz liess sich schwer verbrennen und erhielt ich immer etwas Kohlenstoff zu wenig. Auch Orthotoluidin scheint in gleicher Weise auf das Diimidonaphtol einzuwirken, jedoch habe ich die Reactionsprodukte noch nicht näher untersucht.

30. C. Riedel: Die Constitution des Nitrosodimethylmetatoluidins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Mittheilung über einige Derivate des Dimethylmetatoluidins [1]), die ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. C. Wurster veröffentlicht habe, war die Ansicht ausgesprochen worden, dass im Nitrosodimethylmetatoluidin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in der Parastellung stehe, ebenso wie im Nitrosodimethylanilin; damals konnte jedoch hierfür noch kein genügender Beweis angeführt werden.

Es ist nun bekannt, dass aus dem Paraphenylendiamin [2]) durch Oxydation reichliche Mengen von Chinon erzeugt werden, während bei den Isomeren die Oxydation nur einen schwachen Geruch nach Chinon hervorruft.

Es war daher zu erwarten, dass das Dimethyltolylendiamin, das durch Reduction des Nitrosodimethylmetatoluidins erhalten wird, durch Oxydation in Toluchinon übergeführt werde, wenn die beiden Amidogruppen wirklich zu einander in der Parastellung stehen.

Behandelt man nun das Dimethyltolylendiamin mit Schwefelsäure und Braunstein, so tritt sofort der charakteristische, stechende Geruch des Chinons auf und bei der Destillation gehen mit den Wasserdämpfen gelbe Oeltröpfchen über, die im Kühler sofort zu einer aus gelben Nädelchen bestehenden Krystallmasse erstarren.

Diese Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser.

Aus letzterem umkrystallisirt, erhält man goldgelbe, flache Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Die sehr gute Ausbeute an Toluchinon beweist, dass die methylirte Amidogruppe bei der Chinonbildung durchaus nicht schädlich wirkt.

Behandelt man das so erhaltene Toluchinon mit schwefliger Säure, so bildet sich das beständige Hydrotoluchinon, das, aus heissem Toluol umkrystallisirt, in langen, weissen Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 125—126° zeigten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

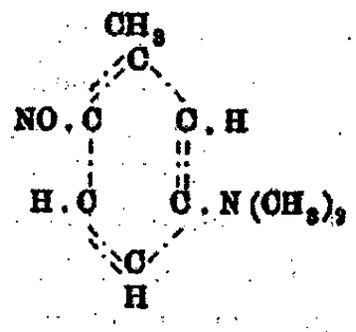
	Berechnet für $C_7H_8O_2$	Gefunden
C	67.74	67.54
H	6.45	6.73
O	25.80	—
	100.00.	

[1]) Diese Berichte XII, 1984.
[2]) A. W. Hofmann, Jahresberichte 1863, S. 422.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper, ferner die Ergebnisse der Analyse lassen keinen Zweifel übrig, dass dieselben identisch mit dem von Nietzki [1]) aus Paraamidotoluol dargestellten und beschriebenen Toluchinon und Hydrotoluchinon sind, zumal da ja nach der Theorie nur ein Toluchinon möglich ist.

Das Dimethyltoluylendiamin muss daher ein dimethylirtes Paraamidotoluol sein, und hieraus folgt, dass im Nitrosodimethylmetatoluidin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in der Parastellung stehe, da ja aus ihm das dimethylirte Paraamidotoluol durch Reduction erhalten wurde.

Die Constitutionsformel des Nitrosodimethylmetatoluidins gestaltet sich daher wie folgt:



31. Hans Jahn: Ueber die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

[Der kais. Akad. der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung vom 18. Dec. 1879.]

(Eingegangen am 16. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Berthelot [2]) hat vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen, dass, wenn man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes Kupfer leitet, neben kleinen Mengen von Aethylen und Naphtalin Grubengas entsteht, d. h. dass man unter geeigneten Bedingungen das Grubengasmolekül aus seinen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff direct aufzubauen vermag. Es ist mir gelungen durch Versuche, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ludwig unternommen habe, einen neuen Weg für die Synthese des Grubengases aufzufinden, und zwar bediente ich mich als Kohlenstoffquelle wie Berthelot des Schwefelkohlenstoffes, während der Wasserstoff in statu nascendi durch die Zersetzung des Phosphoniumjodides dargestellt wurde.

Erhitzt man trocknes Phosphoniumjodid mit dem drei- bis vierfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, den man durch Kochen mit Al-

[1]) Diese Berichte X, 888.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 100, 122.

kali, Waschen mit Wasser und Destilliren über geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt hat, im zugeschmolzenen Rohre, aus welchem die Luft durch trockene Kohlensäure oder Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt war, auf 120—140° C., so entsteht eine tiefroth gefärbte Lösung und an den Wänden der Röhren setzt sich eine rothe, krystallinische Schicht ab. Die Röhren öffnen sich unter ungeheuer starkem Druck, es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff, die sich mit grosser Leichtigkeit schon durch ihren Geruch wahrnehmen liessen.

Es handelte sich zunächst darum, über die Zusammensetzung der bei dieser Reaction entstehenden Gase zur klaren Einsicht zu kommen, namentlich zu untersuchen, ob die Gase kohlenstoffhaltig sind oder nicht; und es hat sich auch in der That durch alsbald näher zu besprechende Versuche das unzweifelhafte Resultat feststellen lassen, dass ein oder mehrere kohlenstoffhaltige Gase bei dieser Reaction entstehen; und zwar wurde der Beweis für die Gegenwart des Kohlenstoffes in dem Gase auf folgende Weise erbracht.

Das in einem kleinen Quecksilbergasometer gesammelte Gas wurde, nachdem es ein mit Kautschukschnitzeln gefülltes U-rohr passirt hatte, durch Barytwasser und über Bleichromat geleitet, welches in einem engen Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wurde. Beim Austritt aus letzterem musste das Gas noch eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche durchstreichen; das mit Kautschuk gefüllte Rohr hatte den Zweck, die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoffdampf zurückzuhalten [1]).

Während das Barytwasser durch das Gas vor dem Contact mit dem glühenden Bleichromat nicht getrübt wurde, erschien nach einiger Zeit in der zweiten, mit Barytwasser beschickten Waschflasche ein reichlicher Niederschlag von Bariumcarbonat.

Um nun den Kohlenstoff auch auf eudiometrischem Wege qualitativ nachweisen und das Gas eventuell einer quantitativen Prüfung unterziehen zu können, handelte es sich zunächst darum, dasselbe möglichst zu reinigen, und namentlich den Schwefelkohlenstoffdampf vollständig zu entfernen, da derselbe alle Resultate hätte illusorisch machen können. Dieser Zweck wurde in befriedigender Weise durch die Anwendung von Chromsäure erreicht. E. Ludwig [2]), der dieses Oxydationsmittel zuerst für gasanalytische Zwecke nutzbar gemacht hat, giebt an, dass Wasserstoff vollständig oxydirt wird, dass aber Grubengas, an das man ja bei der vorliegenden Reaction zunächst denken musste, nicht angegriffen wird. Obgleich es nun im hohen

[1]) Vergl. C. Than, Ueber Kohlenoxysulfid. Ann. Chem. Pharm., Supplement V, 286.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 162, 47.

Grade wahrscheinlich war, dass Schwefelkohlenstoffdampf und Phosphorwasserstoff, die beiden Hauptverunreinigungen des zu untersuchenden Gases, sich durch Chromsäure vollständig würden entfernen lassen, so schien es doch geboten, sich durch einige Vorversuche davon zu überzeugen. Zu dem Ende wurde Wasserstoff in einem gewöhnlichen Absorptionsrohr über Quecksilber abgesperrt, alsbald liess man mit einer Pipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff aufsteigen, und führte, nachdem es vollständig verdampft war, eine mit nicht zu concentrirter Chromsäurelösung getränkte Gypsprobe ein. Schon an der Volumverminderung liess sich das Eintreten einer Oxydation ziemlich deutlich wahrnehmen, ferner konnte man mit vollkommener Sicherheit in dem oxydirten Gase Kohlensäure nachweisen, und auch das vollständige Verschwinden des Schwefelkohlenstoffgeruches liess keinen Zweifel darüber obwalten, dass die Chromsäure den Schwefelkohlenstoff vollständig zerstört hatte. Ein ganz analoger Versuch mit dem gleichen Resultate wurde mit Phosphorwasserstoff, aus Phosphoniumjodid durch Einwirkung von verdünntem Alkali erhalten, angestellt.

Nachdem also diese Versuche erwiesen hatten, dass das Gas auf dem besagten Wege gereinigt werden konnte, wurde dasselbe, wie man es aus den Digestionsröhren gewonnen hatte, in ein weites, mit Quecksilber gefülltes Absorptionsrohr übergefüllt, und der Einwirkung von Chromsäure unterworfen, bis das Constantbleiben des Volumens sowie das Aussehen der Gypsprobe darauf schliessen liessen, dass die Oxydation ihr Ende erreicht hatte. Man führte dann eine Kaliprobe ein, und füllte das Gas, nachdem sich das Volumen nicht mehr änderte, zur grösseren Sicherheit in ein zweites graduirtes und calibrirtes Absorptionsrohr über. Nachdem man dann eine frische Kaliprobe eingeführt hatte, wurde das Volumen mit Hülfe des Kathetometers unter gleichzeitiger Ablesung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen.

Ich will zur Erläuterung nur einen Versuch anführen:

Gas im Absorptionsrohr	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 m Druck
Erste Ablesung	158.38
Zweite Ablesung	155.56
Dritte Ablesung (16 Stunden später)	155.56.

Nachdem also auf diese Weise die vollständige Entfernung der Kohlensäure erwiesen war, wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, mit Sauerstoff und Luft verpufft, und dann von Neuem eine Kaliprobe eingeführt. Alle Versuche gaben das übereinstimmende Resultat, dass durch die Verpuffung Kohlensäure gebildet wurde.

So fand ich:

I. Versuch	Volum, reducirt auf 0° C. und 1 m Druck
Nach der Explosion	207.61
Nach Absorption der Kohlensäure	178.00
Differenz	29.61.

II. Versuch	
Nach der Explosion	212.50
Nach Absorption der Kohlensäure	167.81
Differenz	44.69.

Das für den quantitativen Versuch bestimmte Gas wurde in einer etwas modificirten Art und Weise dargestellt. Es erschien nämlich wünschenswerth, die Luft während der Reaction thunlichst auszuschliessen. Zu diesem Zwecke wurde der Schwefelkohlenstoff und das Jodphosphonium in je ein dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen, wobei durch Erwärmen der betreffenden Röhrchen vor dem Zuschmelzen dafür Sorge getragen wurde, dass die Luft durch den Dampf der jeweiligen Substanz möglichst vollständig verdrängt wurde. Hierauf wurden die so vorbereiteten Röhrchen in ein Digestionsrohr eingeführt, letzteres an seinem oberen Ende ausgezogen, und nachdem man durch ein Capillarrohr 15—20 ccm. trocknen Schwefelkohlenstoff hatte einfliessen lassen, mittels einer gut ziehenden Wasserluftpumpe ausgepumpt. Nachdem der Druck im Rohr bis auf 30—40 mm gesunken und der Schwefelkohlenstoff verdampft war, wurde das Rohr zugeschmolzen, die in demselben befindlichen Röhrchen durch Schütteln zertrümmert, und das Ganze im Schiessofen auf 120—140° C. erhitzt. Die beim Oeffnen der Röhren entweichenden Gase wurden über verdünnter Kalilauge aufgefangen, alsbald in ein mit Quecksilber gefülltes Absorptionsrohr übergefüllt, und mittels Chromsäure so wie Absorption der Kohlensäure durch Alkali gereinigt. Nachdem man sich durch Versuche, die den soeben angeführten ganz analog waren, von der Abwesenheit der Kohlensäure, so wie der Gegenwart des Kohlenstoffes in dem vorliegenden Gase überzeugt hatte, wurde zur quantitativen Analyse desselben geschritten. Dieselbe ergab:

	Gasvolum, reducirt auf 0° C. und 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	50.19
Nach Zusatz von Sauerstoff	107.06
Nach Zusatz von Luft	228.17
Nach der Explosion	176.32
Nach Absorption der Kohlensäure	145.48
Nach Zusatz von Wasserstoff	227.10
Nach der Explosion	134.27.

Die drei letzten Volumina wurden trocken gemessen.

Auf Grund der beiden letzten Beobachtungsdaten lässt sich mit Hilfe bekannter Zahlen und Verhältnisse berechnen, dass dem Gas:

18.81 Vol. Stickstoff, mithin:
23.80 Vol. Luft

beigemengt waren, dass also das Volum des brennbaren Gases 26.39 betrug; und dem entsprechend ergiebt sich, wenn man mit

A das Volum des brennbaren Gases,
B das Volum der gebildeten Kohlensäure,
C die Contraction

bezeichnet,

$$A : B : C = 1 : 1.1686 : 1.9647.$$

Für Grubengas wäre:

$$A : B : C = 1 : 1 : 2,$$

also Zahlen, denen die durch die Analyse gefundenen ziemlich nahe kommen. Eine weitere Bestätigung dafür, dass das Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Grubengas besteht, lieferte die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffes. Es ergiebt sich nämlich aus den obigen Beobachtungsdaten, dass ein Volum des brennbaren Gases zu seiner Verpuffung 2.1333 Vol. Sauerstoff verbraucht hatte, während reines Grubengas laut der Gleichung:

$$CH_4 + O_4 = CO_2 + 2H_2O$$

das Doppelte seines Volumens gebraucht hätte. Es sei schliesslich noch bemerkt, dass durch einen Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure die vollständige Abwesenheit des Aethylens in dem zur Untersuchung vorliegenden Gase erwiesen wurde. Man kann also den bei der Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Kohlenwasserstoff als Grubengas ansprechen, dessen Entstehung durch die Gleichung:

$$CS_2 + H_8 = CH_4 + 2H_2S$$

versinnlicht wird. Neben dem Grubengas scheint ein kohlenstoffreicheres Gas zu entstehen, worauf die etwas zu hoch gefundene Kohlensäuremenge so wie der Mehrverbrauch von Sauerstoff hinweisen; allein die Abweichungen sind nicht so bedeutend, dass man namhafte Mengen des höheren Kohlenwasserstoffes in dem vorliegenden Gase anzunehmen gezwungen wäre.

Es scheint mir diese neue Synthese des Grubengases um so interessanter zu sein, als sie durch einen so klaren, glatten Process bei verhältnissmässig niedriger Temperatur bewerkstelligt wurde; allein die beschriebene Reaction dürfte des Weiteren noch desshalb auf einiges Interesse Anspruch machen, als sie geeignet erscheint, einiges Licht über die Entstehungsweise des Wasserstoffes aus dem Phosphoniumjodid wenigstens für die Temperaturen, bei denen ich gearbeitet habe, zu verbreiten.

A. Baeyer[1]) hat bei Gelegenheit seiner denkwürdigen Versuche über die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Phosphoniumjodid die Beobachtung gemacht, dass ein in langen, rothen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, der sich mit Wasser in Jodwasserstoff und amorphen Phosphor verwandelt, und dem er die Zusammensetzung PJ zuschreibt, indem er annimmt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung:

$$H_4PJ = PJ + H_4$$

glatt zersetzt. Ich habe bei allen meinen Versuchen gleichfalls rothe Nadeln beobachtet, bin aber durch die Analyse derselben zu Ergebnissen geführt worden, die mit der soeben vorgetragenen Anschauung Baeyer's nicht im Einklange stehen.

Lässt man nämlich die rothe Lösung, die sich in den Röhren bildet, möglichst schnell und unter thunlichst vollständigem Ausschluss der feuchten Luft verdunsten, so scheiden sich prachtvolle, rothe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln aus. Die Krystalle wurden möglichst schnell aus der Mutterlauge entfernt, mit etwas gut entwässertem Chloroform gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und in dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhren für die Analyse abgewogen. Die Analyse wurde nach der Methode von Carius ausgeführt, und zwar ergab dieselbe:

	I.	II.	III.	IV.	
P	10.68	10.58	—	—	pCt.
J	85.83	86.31	—	—	.
S	—	—	1.44	1.63	. .

Zunächst ist aus diesen Analysen ersichtlich, dass das Atomverhältniss sich sehr genau so stellt, dass:

$$P : J = 1 : 2$$

ist, dass also jedenfalls eine Verbindung PJ_2 vorlag. Ich meinte zunächst, es mit Phosphorbijodid zu thun zu haben, indem ich den Schwefelgehalt der Krystalle einer Verunreinigung derselben durch Schwefelkohlenstoff zuschrieb. Allein schon der für einen immerhin schwierig zu handhabenden Körper ziemlich constant gefundene Schwefelgehalt, sowie vor allen Dingen das Verhalten des Körpers gegen Wasser liess es unzweifelhaft erscheinen, dass der Schwefelgehalt den Krystallen eigenthümlich ist, und dass man es wahrscheinlich mit einer complexen Molekularverbindung von Phosphorbijodid mit Schwefelkohlenstoff zu thun hatte.

Behandelt man reines Phosphorbijodid mit Wasser, so entsteht eine klare Lösung von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure, aus welcher sich nach einigem Stehen gelbe Flocken von amorphem Phosphor ausscheiden, eine Reaction, die durch die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nicht im Geringsten modificirt wird. Behandelt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155. 266.

man dagegen die beschriebenen Krystalle mit Wasser, so bildet sich unter Entweichen von Schwefelwasserstoff ein voluminöser, weisser Körper, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff enthält, während sich in dem von besagtem Körper abfiltrirten Wasser neben Jodwasserstoff bedeutende Mengen von phosphoriger Säure nachweisen liessen. Man könnte sich demnach vorstellen, dass das Wasser zunächst die erwähnte Molekularverbindung sprengt, den überwiegenden Theil des Phosphorbijodides zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzt, während die ausgeführten Analysen des weissen Körpers darauf hindeuten, dass der Rest des Phosphorbijodides sich mit Wasser und Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$5CS_2 + 6PJ_2 + 12H_2O = C_5S_7P_6H_6O_{12} + 3H_2S + 12HJ$$

umsetzt. Was die Analysen dieses weissen Körpers anbelangt, so stellen sich denselben ganz unerwartete Schwierigkeiten in den Weg. Der Körper zersetzt sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit, so dass ich, um ihn analysenrein und trocken zu erhalten, nach vielen vergeblichen Versuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben bin. Der weisse Niederschlag wurde auf ein Filter geworfen und mit kaltem Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Letzterer wurde dann durch Darüberleiten eines kräftigen Stromes trockner Kohlensäure verjagt. Auf diesem Wege konnte man bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten den gewünschten Zweck erreichen. Es mag erwähnt werden, dass für jede Analyse frische Substanz dargestellt wurde. Mit Bezug auf die Kohlenstoff-, Wasserstoffbestimmungen will ich noch bemerken, dass ich die Verbrennung in folgender Weise ausführte. Die Substanz wurde statt mit Bleichromat, mit geschmolzenem Kaliumbichromat gemischt; dasselbe schmilzt nämlich im Verbrennungsrohr und verhindert vollständig das Einhüllen von Kohlepartikelchen durch die Phosphorsäure.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.		Berechnet für die Formel $C_5S_7P_6H_6O_{12}$
C	8.72 [1])	8.94	8.49	—	—	pCt.	8.98 pCt.
H	—	1.30	1.03	—	—	-	0.89 -
P	—	—	—	27.90	28.54	-	27.84 -
S	—	—	—	33.63	—	-	33.53 - .

Ich enthalte mich jeder Aeusserung über die mögliche Constitution dieses neuen Körpers, für die vorliegende Frage war es nur von Interesse zu constatiren, dass sich wieder das Atomverhältniss:

$$P : O = 1 : 2$$

[1]) Bei dieser Verbrennung, die mehr als ein Vorversuch für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode angesehen wurde, gab ich die Wasserstoffbestimmung absichtlich preis.

herausstellte. Die etwas zu hohen Zahlen für den Phosphorgehalt finden ihre Erklärung in den mehr oder weniger bedeutenden Mengen amorphen Phosphors, die als Produkte eines secundären Processes stets den weissen Körper verunreinigen.

Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf die rothen Krystalle entsteht derselbe Körper wie bei der Einwirkung von Wasser. Um das dabei entstehende Aethyljodid wenigstens qualitativ nachweisen zu können, wurde der Inhalt von zwei Digestionsröhren aus einem kleinen Kölbchen im trocknen Kohlensäurestrom abdestillirt, und nachdem die letzte Spur von Schwefelkohlenstoff vertrieben war, zu dem Rückstande durch einen Tropftrichter absoluter Alkohol gesetzt. Alsbald schieden sich wieder die weissen Flocken ab. Es wurde nun etwa die Hälfte des Alkohols bei möglichst niederer Temperatur im Kohlensäurestrom abdestillirt und das Destillat mit Wasser versetzt. Es schieden sich einige Tropfen eines in Wasser untersinkenden Oeles ab, in denen sich auf das Unzweideutigste Jod nachweisen liess. Der Kolbeninhalt wurde filtrirt, auf die eben beschriebene Weise gereinigt und getrocknet, und für eine Phosphorbestimmung benützt. Ich fand

	Gefunden	Berechnet
P	28.33 pCt.	27.84 pCt.

Behandelt man den weissen Körper bei möglichst vollständiger Ausschliessung der Luft im zugeschmolzenen Rohr mit luftfreiem Wasser, so geht er bis auf einige Flocken amorphen Phosphors vollständig in Lösung. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und in den entweichenden Gasen lassen sich Schwefelwasserstoff sowie Kohlensäure leicht und bestimmt nachweisen. Die vom amorphen Phosphor abfiltrirte, stark sauer reagirende Lösung erwies sich bei näherer Untersuchung als eine Lösung von phosphoriger Säure.

Kocht man dieselbe mit Magnesiumcarbonat, filtrirt und lässt das Filtrat einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich Kryställchen ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Dieselben enthielten:

Mg 11.54 pCt.,

während die Formel: $MgHPO_3 + 6H_2O$

Mg 11.32 pCt. verlangt.

Verjagt man aus der wässrigen Lösung den Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Wasserstoffstrom, und versetzt dieselbe dann mit einer Lösung von Bleiacetat, so fällt ein schwefelgelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und da er bei höherer Temperatur missfarben wurde, gleichfalls im Vacuum

über Schwefelsäure getrocknet. Eine Phosphorbestimmung identificirte diesen Niederschlag als Bleiphosphit

$$\left\{ O = P\begin{cases} O(PbOH) \\ O(PbOH) \\ H \end{cases} \right\}:$$

	Gefunden	Berechnet
P	5.48 pCt.	5.87 pCt.

Man kann sich also die Zersetzung des weissen Körpers durch Wasser durch die folgende Gleichung versinnlichen:

$$C_5S_7P_6H_6O_{19} + 6H_2O = 7H_2S + 5CO_2 + 4HPO_3 + 2P.$$

Es erhellt aus dieser ganzen Versuchsreihe, dass das Atomverhältniss zwischen Phosphor und Jod bezüglich Sauerstoff constant wie 1 : 2 bleibt; man wird daher, wohl verstanden für die niederen Temperaturen, die bei meinen Versuchen in Betracht kommen, zu der Annahme geführt, dass sich das Phosphoniumjodid nach der Gleichung

$$2H_4PJ = H_3P + PJ_3 + H_5$$

zersetze. Im Einklang damit stehen die bedeutenden Mengen von Phosphorwasserstoff, die man beim Oeffnen der Digestionsröhren wahrnahm.

Wien. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

---

32. G. Staats: Ueber einige Abkömmlinge des Ortho- und Paratoluidins.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXVI; eingegangen am 17. Januar.)

Ortho- und Paratolylsenföl $CS{=}N{-}C_7H_7$.

Aus dem Paratoluidin und aus dem Orthotoluidin bilden sich bei dem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff leicht zwei mit einander isomere Ditolylsulfoharnstoffe, von welchen der Diorthotolylsulfoharnstoff zuerst von E. Girard [1]), der Diparatolylsulfoharnstoff zuerst von E. Sell [2]) beschrieben worden ist. Aus denselben lassen sich mittelst Salzsäure die entsprechenden Tolylsenföle in etwas erheblicherer Menge nur gewinnen, wenn man die Einwirkung in geschlossenen Röhren bei 100° vor sich gehen lässt; die Senfölbildung erfolgt leichter, wenn die betreffenden disubstituirten Sulfoharnstoffe mit Phosphorsäureanhydrid destillirt werden.

Das Paratolylsenföl ist eine nach Anisöl riechende, schön krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt ich, wie schon früher A. W. Hofmann [3]), bei 26° fand. Der Siedepunkt des zuerst von

---

[1]) E. Girard, diese Berichte IV, 985.
[2]) E. Sell, Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 160.
[3]) A. W. Hofmann, diese Berichte I, 173.

E. Girard [1]) dargestellten, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Orthotolylsenföles wurde auch von mir bei 236° beobachtet.

Ich habe aus den beiden Tolylsenfölen durch Addition von Ammoniak und Aminen eine Anzahl isomerer substituirter Sulfoharnstoffe erhalten.

Orthotolylsulfoharnstoff, $H_2N\cdots CS\cdots NH(C_7H_7)$,

durch Einwirkung von Ammoniak auf Orthotolylsenföl bereitet, schmilzt bei 155°, ist leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether.

	Theorie	Versuch I.	II.	III.
C	58.18 pCt.	57.96 pCt.	58.02 pCt.	— pCt.
H	6.02 -	6.50 -	6.07 -	— -
N	16.96 -	— -	— -	16.54 - .

Paratolylsulfoharnstoff, $H_2N\cdots CS\cdots NH(C_7H_7)$,

wurde in analoger Weise aus Paratolylsenföl dargestellt. Derselbe verhält sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser und Aether wie der Sulfoharnstoff der Orthoreihe, krystallisirt aber in kürzeren und dickeren Nadeln als dieser und schmilzt bei 182°.

	Theorie	Versuch I.	II.	III.
C	58.18 pCt.	57.79 pCt.	57.78 pCt.	— pCt.
H	6.02 -	6.12 -	5.67 -	— -
N	16.96 -	— -	— -	17.25 - .

Durch Addition von Aethylamin zu den obigen beiden Tolylsenfölen entstehen:

1) Orthotolyläthylsulfoharnstoff, $(C_2H_5)HN\cdots CS\cdots NH(C_7H_7)$, Schmelzpunkt 83—84°. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, gelblichweissen Prismen, welche unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether sind.

	Theorie	Versuch I.	II.	III.
C	61.85 pCt.	62.18 pCt.	61.92 pCt.	— pCt.
H	7.21 -	7.86 -	7.59 -	— -
N	14.43 -	— -	— -	14.30 - .

2) Paratolyläthylsulfoharnstoff, $(C_2H_5)HN\cdots CS\cdots NH(C_7H_7)$, Schmelzpunkt 93°. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem dagegen leicht, ebenso in Aether lösen.

	Theorie	Versuch I.	II.
C	61.85 pCt.	61.80 pCt.	— pCt.
H	7.21 -	7.53 -	— -
N	14.43 -	— -	14.98 - .

[1]) E. Girard, diese Berichte VI, 445.

Durch Addition von Anilin entstehen:

1) Orthotolylphenylsulfoharnstoff, $H(C_6H_5)N{\cdots}CS{\cdots}NH(C_7H_7)$, Schmelzpunkt 139°, derselbe bildet sich, wenn man gleiche Gewichtstheile Anilin und Orthotolylsenföl in alkoholischer Lösung einen Tag lang stehen lässt, und scheidet sich in langen Nadeln aus, welche sich in Wasser schwer, aber leicht in Aether und Alkohol lösen.

	Theorie	Versuch
C	69.42 pCt.	69.77 pCt.
H	5.78 -	5.96 - .

2) Paratolylphenylsulfoharnstoff, $H(C_6H_5)N{\cdots}CS{\cdots}NH(C_7H_7)$, Schmelzpunkt 136—137°, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	69.42 pCt.	69.23 pCt.	— pCt.
H	5.78 -	6.26 -	— -
N	11.57 -	— -	11.99 - .

Orthotolylglycocoll, $(C_7H_7)HNCH_2COOH$.

P. Schwebel[1]) hat das Paratolylglycocoll durch Einwirkung von 2 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Monochloressigsäure dargestellt, wobei sich zuerst das monochloressigsaure Salz bildet, welches durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in das Glycocoll übergeführt wird. Nach meinen Beobachtungen vollzieht sich die Bildung des Orthotolylglycocolls in weit kürzerer Zeit. Wenn man das monochloressigsaure Orthotoluidin nur 15—20 Minuten mit Wasser gekocht hat, so scheidet sich beim Erkalten einer Probe auf dem Uhrglase eine reichliche Menge Glycocoll in speerförmigen Krystallen aus. Bei längerem Kochen verwandelt sich der grösste Theil des Glycocolls in einen kirschrothen Farbstoff; man darf daher das Sieden nur solange fortsetzen, als die Flüssigkeit noch nicht einen deutlich rothen Farbenton angenommen hat. Aus einer mit Kupfersulfat versetzten Lösung des Orthotolylglycocolls scheidet sich ein in langen, blaugrünen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz ab. Silbernitratlösung wird durch die Verbindung beim Erwärmen zum Silberspiegel reducirt, beim Kochen des Körpers mit Eisenchloridlösung entsteht ein tiefrother Niederschlag. Der Schmelzpunkt des reinen Orthotolylglycocolls liegt bei 149—150°. Das Paratolylglycocoll schmilzt bei 166—168° und krystallisirt in strohgelben Nadeln, während das Orthotolylglycocoll aus weissen, speerförmigen Krystallen besteht, welche oft einen Stich ins Gelbliche oder Röthliche haben.

---

[1]) P. Schwebel, diese Berichte X, 2047.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	65.45 pCt.	65.55 pCt.	— pCt.
H	6.66 -	7.11 -	— -
N	8.48 -	— -	8.74 - .

Auch das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Orthotoluidin entstehende Orthotolylurethan, sowie das daraus beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid sich bildende Orthotolylcyanat habe ich dargestellt und in meiner Dissertation beschrieben. Ich glaube mich weiterer Bemerkungen über diese Körper in dieser Zeitschrift enthalten zu sollen, da meine Untersuchung zu gleichen Resultaten, wie die gleichzeitig angestellte der HHrn. G. Lachmann[1]), J. Cosack[2]), R. H. C. Neville und A. Winther[3]), geführt hat.

Anknüpfend an die vorstehende Notiz, beschreibe ich jedoch noch eine Verbindung, welche ich bei Gelegenheit einiger, in anderer Richtung angestellter Versuche bereitet habe.

Acetoorthohomoparoxybenzaldehyd,
$C_6H_3(COH)_{(1)}(OC_2H_3O)_{(2)}(CH_3)_{(4)}$.

Wenn man auf das Kaliumsalz, des nach der Vorschrift von F. Tiemann und C. Schotten[4]) dargestellten Orthohomoparoxybenzaldehyds die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung zwei Tage einwirken lässt, so erhält man beim Abdunsten des vom ausgeschiedenen Natriumacetat abfiltrirten Aethers, den aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirenden Acetoorthohomoparoxybenzaldehyd, welcher im reinen Zustande bei 39—40° schmilzt.

	Theorie	Versuch
C	67.30 pCt.	67.31 pCt.
H	5.61 -	5.95 -

---

33. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 19. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Comptes rendus, Bd. 89, S. 967, bespricht Hr. Berthelot die Bildungswärme des Kupferchlorürs, oder genauer diejenige Wärmetönung, welche resultirt, wenn aus Kupferchlorür durch gasförmiges

---

1) G. Lachmann, diese Berichte XII, 1849.
2) J. Cosack, diese Berichte XII, 1449.
3) R. H. C. Neville und A. Winther, diese Berichte XII, 2824.
4) F. Tiemann und C. Schotten, diese Berichte XI, 772.

Chlor und Wasser eine wässerige Lösung von Kupferchlorid gebildet wird; die Reaction ist demnach

$$(Cu_2Cl_2, Cl_2, Aq).$$

Für diese Reaction findet Hr. Berthelot 54200°, während ich 59625° gefunden hatte (Journal f. prakt. Chemie (2) 12, 281). Hr. Berthelot glaubt die Differenz dadurch erklären zu können, dass ich Kupferoxydul als Ausgang für meine Untersuchung gewählt habe. Diese Annahme beruht aber auf einen Irrthum, denn meine Untersuchung stützt sich im Gegentheil auf die Chlorirung des Kupferchlorürs mittelst Chlorwasserstoffsäure und übermangansaurem Kalium in verdünnten Lösungen. Freilich steht im § 10, S. 280, Zeile 19 einmal durch einen Schreibfehler Kupferoxydul, aber sowohl die Formeln als der Text, der neun Mal das Wort Kupferchlorür enthält, zeigen deutlich, dass Kupferchlorür der Gegenstand der Untersuchung ist. Die Genauigkeit des Werthes 59625° ist durch einige andere Versuche controlirt; combinirt man nämlich diesen Werth mit der von mir direct gemessenen Wärmetönung bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Kupferoxydul, so erhält man die Bildungswärme dieses Körpers, und zwar

$$(Cu_2, O) = 40855°,$$

vergl. l. c. S. 281; während die Reaction der verdünnten Schwefelsäure auf Kupferoxydul den Werth

$$(Cu_2, O) = 40800°$$

gegeben hatte (l. c. S. 279). Ich bin demnach der Meinung, dass der von mir durch Chlorirung des Kupferchlorürs mittelst übermangansaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure bestimmte Werth 59625° der Wahrheit bedeutend näher liegt, als der von Hrn. Berthelot durch Chlorirung mittelst Bariumhyperoxyd und Chlorwasserstoffsäure gefundene Werth 54200°.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1880.

---

34. J. V. Janovsky: Zur Kenntniss des Niobits vom Isergebirge.

(Eingegangen am 19. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den von mir im Iser- und Riesengebirge gemachten Funden, welche ich vor einiger Zeit in den Berichten der Wiener k. Akademie[1]) beschrieb, befindet sich auch ein Niobit, ein neues titanhaltiges Mineral, dem ich den Namen Iserit gab, so wie einige Mineralien, deren Analyse noch nicht vollendet ist. Da das Vorkommen von Niobit und Iserit ein seltenes ist und einen Aufschluss über die Natur des Granits und seinen geologischen Zusammen-

[1]) Sitzungsber. der k. Akademie d. Wissenschaften Bd. LXXX. Juniheft.

hang giebt, ist es von allgemeinem Interesse, die Formel desselben festzustellen. Der Niobit, den ich gemeinschaftlich mit Iserit und Iserin (Titaneisen) fand, kommt sowohl in Körnern als auch im Granit eingesprengt in grösseren Krystallen vor. Ein Exemplar, welches im Wiener Mineralogischen Museum unter der Leitung Prof. A. v. Schrauf's von Hrn. Schanitzer gemessen wurde, ergab die Combination $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, P, OP, $\infty \bar{P}_3$, $\infty \bar{P}_6$.

Das Volumgewicht bestimmte ich zu 5.74 —.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.	Metallgehalt	Sauerstoffgehalt	
Niobsäure	62.64	62.25	61.98	43.94	18.698	21.63
Tantalsäure	16.25	16.31	17.12	13.32	2.928	
Eisenoxydul	13.06	13.22	—	10.16	2.901	4.30
Eisenoxyd	—	Spur	—	—	—	
Manganoxydul	6.11	5.70	—	4.71	1.396	
Zirkonerde	0.48				Summa 25.93.	
Zinnsäure	0.41					
Wolframsäure	1.01					
Wasser	0.34					
	100.30					

Zu 1) wurden 1.03 g Krystalle verwendet. 2) 0.871 g. 3) abgerundete Körner mit Iserin gemischt vorkommend: 0.597 g.

Die Tantalmenge ergiebt umgerechnet auf die äquivalente Niobmenge = 6.88, der Gesammtsäuregehalt an Niob = 50.882 — das Mangan in Eisen umgewandelt 4.79, somit das Eisen = 14.95.

Die Atomquotienten berechnen sich zu Fe : Nb : O = 1 : 1.8 : 6.1, woraus sich die Formel $FeNb_2O_6 + x\,Fe(Mn)Ta_2O_6$ ergiebt ($x = \frac{1}{6}$) die Tantalmenge zur Niobmenge = 1 : 6.5 und bestätigt meine Formel somit auch für diesen Niobit die von C. Rammelsberg aufgestellte Formel der Columbite. — Der Isergebirgsniobit steht somit zwischen dem von Bodenwais und Limoges.

	V.-G.	Ta_2O_5
Bodenwais	5.75	22.79
Isergebirge	5.74	16.25
Limoges	5.70	13.80.

Der Iserit kommt gemeinschaftlich mit Iserin unter dem Buchberge bei Kleiniser vor, derselbe unterscheidet sich wesentlich vom Iserin (Titaneisen) durch den Bruch, — die auffallende Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$ (ähnlich dem Rutil), den Brillantglanz an der frischen Bruchfläche und die chemische Zusammensetzung. Die Körner des Iserits sind meist grösser, sehr schwach magnetisch oder nicht magnetisch, haben einen braunschwarzen Strich und zeigen das Volumgewicht von 4.52. Der Iserit mag wohl dem äusseren Aussehen nach

mit Nigrin, mit dem er auch in der Krystallform übereinstimmt, und der ebenfalls auf den Iserwiesen vorkommt, verwechselt werden; beifolgend sind zum Vergleiche meine Analysen von Iserit und Iserin und Rammelsberg's Analysen [1]) zusammengestellt.

	1. Iserit	2. (Nigrin)	3. Iserin [2])	4. Iserin	
Titansäure	68.99	89.49	38.84	37.13	Titansäure
Eisenoxydul	28.57 (Oxyd-)	11.03	27.35	28.40	Eisenoxyd
Manganoxydul	1.41	—	29.81	29.20	Eisenoxydul
Magnesiumoxyd	0.32	0.45	3.33	3.01	Manganoxydul
Niob- und Kieselsäure	0.44	—	1.15	2.97	Magnesiumoxyd
	99.73	100.97	100.48	100.71	

1) war ein grosses Korn Iserit von 4.52 V.-G. (krystallisirt P . P∞ . ∞P . ∞P∞). 2) Nigrin nach Rammelsberg's Analyse. 3) Iserin nach meiner Analyse V.-G.: 4.742 magnetisch. 4) Analyse Rammelsberg V.-G. — 4.752.

Berechnet man zur Analyse 1 die Atomquotienten, so ergiebt sich (nach Umrechnung des Mangans 0.32 und Magnesiums — 0.13 in die äquivalenten Eisenmengen) Ti : Fe : O = 2.04 : 1.00 : 5.12. [3]) Die Formel des neuen Titanates ist somit: $FeTi_2O_5$, also ein saures Titanat — welches sich dem Titanit in chemischer Beziehung anreiht. [4])

Auch aus meiner Analyse des Iserins geht hervor, dass dasselbe nur ein isormorphes Gemisch ist von titansaurem Eisenoxydul und titansaurem Magnesium.

Bemerkenswerth erscheint, dass auch bei der Verarbeitung grösserer Mengen Iserins (ca. 100 g) auf Titansäure Niob nachgewiesen werden konnte. Ausser diesen Funden habe ich noch bislang den Spinell, und zwar rothen und blauen Spinell, welche beide oft als Rubin und Saphir betrachtet wurden, aber zweifelsohne tesseral sind (ich fand ausgebildete Krystalle zweier Oktaëder) — wie auch Zirkon gefunden.

Der schwarze Spinell wurde von Abich gefunden und untersucht.

---

[1]) Handbuch der Mineralchemie, II. Aufl. S. 169 und 158.

[2]) No. 3 enthält auch geringe Mengen von Niob, Zirkon und Spuren von Blei und Kieselsäure, welche jedoch nur in ca. 20 g deutlich nachweisbar sind.

[3]) Die Metallgehalte sind aus (41.39 = Ti — 27.60 O; 22.22 = Fe — 6.35 -; 1.09 = Mn — 0.32 -; 0.19 = Mg — 0.13 -) aus Analyse 1. woraus das Verhältniss der Sauerstoffquotienten RO = RO_2 = 1 : 4.07.

[4]) Glühverlust in Wasserstoff betrug 2.95 pCt.

Der rothe und blaue Spinell ergaben eine dem Ceyloner Spinell analoge Zusammensetzung.

	1. roth	2. blau	
Thonerde	71.37	71.05	
(Chromoxyd)	1.02	—	
Magnesiumoxyd	27.11	25.97	
Eisenoxydul	0.25	3.36	Spur Mangan.
	99.75	100.38	

Da das Chrom als CrO_3 vorkommt, ist es besser, die Analysen folgendermassen zu ordnen:

	1.	Metallgehalt	Sauerstoff	2.	Metallgehalt	Sauerstoff
Al_2O_3	71.37	37.98	33.39	71.05	37.80	33.25
MgO	27.11	16.26	10.85	25.95		
CrO_3	1.34	—	—	—	16.70	11.14
FeO	0.25	—	—	3.36		
	100.07		44.24	100.36		44.39

Zieht man die der Chromsäure entsprechende Magnesiumquantität ab (0.32) und addirt die aus dem Eisenoxydul berechnete Aequivalentmenge (0.08) zu, so erhält man das Atomquotientverhältniss: Al : Mg : O = 2.08 : 1 : 4.1.

Der blaue Spinell entspricht nahezu der theoretischen Formel, wenn das Eisen auf Mangan umgerechnet wird (27.84 MgO statt 28.0) — somit ergiebt sich als einfachste Formel für den Iserspinell = $MgAlO_4$.

Schliesslich folgt hier eine Analyse des Zirkons, der in ausgezeichneten Krystallen bis 4—5 mm gross wie auch in abgerundeten, vollkommenen pelluciden Körnern, hyacinthenbraun vorkommt. Die Krystalle sind meist $\infty P\infty$. P und $\infty P\infty$. mP . mPn. In sämmtlichen Zirkonen konnte Zinnsäure nachgewiesen werden. Das V.-G. = 4.627 — 4.635.

	1. rothbraun	2. gelbbraun
Kieselsäure	33.63	33.28
Zirkonerde	65.01	65.77
Eisenoxyd	0.53	0.62
Zinnsäure	0.54	0.42
Glühverlust	0.17	—
Mangan	Spur —	0.03
	99.88	100.12.

Das Verhältniss der Zirkonerde zu Kieselsäure ist wie nahezu 1 : 1 . 12. Ausser den angeführten Mineralien habe ich noch ein *ytterhaltiges Mineral gefunden, dessen Analyse ich später zu veröffentlichen gedenke.*

Reichenberg, Januar 1880, Labor. d. höh. Staatsgewerbeschule.

35. H. Sommerkorn: Ueber eine neue Methode, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen.

(Eingegangen am 8. Dec. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Methode beruht auf dem hydrostatischen, genauer gesagt dem Flüssigkeitsauftrieb.

Man nimmt eine dünnwandige, der Länge nach in Millimeter eingetheilte Glasröhre von etwa 3—4 cm Durchmesser, zweitens eine kreisrunde, dünne Platte aus Glas oder Platin von genau demselben Durchmesser, die von einem Faden gehalten wird.

Man schliesst mit der Platte die Glasröhre und taucht den Apparat in die zu untersuchende Flüssigkeit, indem man mit dem Faden die Platte gegen die Röhre anzieht. Taucht man die Röhre mit der Platte tief genug ein, so wird der hydrostatische Auftrieb das Anhaften der Scheibe an der Glasröhre bewirken.

Geht man nun langsam vertikal mit dem Rohr nach Oben, so wird an einem Punkte die Platte nur noch schweben, beim nächsten dagegen untersinken. Dieser Punkt ist leicht zu beobachten. In demselben Augenblick liest man die Höhe ab, bis zu der die Glasröhre in die Flüssigkeit eintaucht.

Das specifische Gewicht der Flüssigkeit sei s,
die Platin- oder Glasplatte habe die Fläche a,
das Gewicht der Platte sei G,
und die beobachtete Höhe, bis zu der die Glasröhre eintaucht h.

Im Augenblick, wo die Platte sinken will, muss ihr Gewicht G gleich dem hydrostatischen Auftrieb sein. Dieser ist aber gleich dem Druck einer Flüssigkeitssäule von der Höhe h, der Grundfläche a und dem specifischen Gewicht s, derselbe beträgt also:

$$a \,.\, h \,.\, s,$$

und dieser Druck ist gleich dem Gewicht G der Platte, also

$$s = \frac{G}{a \,.\, h}.$$

Der Faktor $\frac{G}{a}$ ist für alle Messungen derselbe, nur $\frac{1}{h}$ ändert sich mit h. Ist h gross, so verringert sich s. Man kann nun für jedes h: s berechnen und dasselbe an den betreffenden Theilstrich schreiben.

Die vertikale Aufwärtsbewegung der Röhre kann man durch eine Führung erreichen.

Bestimmung des specifischen Gewichts von destillirtem Wasser von 16° C.

Das Gewicht der von mir angewandten Glasplatte, die ich noch mit wenig Blei beschwerte, beträgt

$$G = 20.65\ g = 20650\ mg.$$

Der Durchmesser der Platte ist 46.75 mm, also deren Oberfläche

$$a = 1705.665 \text{ qmm.}$$

Im Augenblick, wo die Platte abfällt, taucht die Glasröhre zur Höhe

$$h = 12.5 \text{ mm}$$

ein. Nach obiger Formel $G = a \,.\, h \,.\, s$, wäre also

$$s = \frac{20650}{1705.67 - 12.5} = \frac{20650}{21320.875} = 0.96853.$$

Nach Kohlrausch's Leitfaden der praktischen Physik beträgt das specifische Gewicht des destillirten Wassers von 16° $s = 0.99900$. Wenn man aber das Gewicht der Platte auf den leeren Raum bezieht, so vergrössert sich G, also auch s und wird sich sehr stark der Zahl 0.99 nähern, also ist mit Hülfe dieser Methode noch immer eine genauere Messung zu erzielen, als mit unseren gewöhnlichen Aräometern, die das specifische Gewicht nur auf eine Decimale angeben. Je schwerer die Platte (natürlich bis zu einer gewissen Grenze) wird, um so tiefer taucht der Apparat ein, um so genauer wird die Messung. Der von mir angewandte Apparat wäre vorzugsweise für leichtere Flüssigkeiten zu gebrauchen, kann aber auch für schwere durch Befestigen eines Metallringes mittelst Wachs auf der Scheibe Verwendung finden. Der Apparat hat also den Vorzug vor den gewönlichen Aräometern, dass man nicht zwei Exemplare nöthig hat für Flüssigkeiten, die leichter oder schwerer als Wasser sind. Endlich sei noch bemerkt, dass die Dicke der Platte der Rechnung keinen Eintrag thut, wenn man sie nur bei der Bestimmung der Höhe h mit berücksichtigt.

---

36. Fr. Landolph: Zusammenstellung von Anetholderivaten.

(Eingegangen am 8. Dcbr. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe bereits früher das Anethol einem genaueren Studium unterzogen, und ich bin dabei zu Resultaten gelangt, die mich veranlassten, eine eigenthümliche Theorie über die Constitution dieses Körpers aufzustellen. Was mich vorzugsweise zur Verdoppelung der Anetholformel bewog, war erstens das Auftreten eines campherartigen Körpers, der bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Anisaldehyd sich bildete und somit einer anderen Reihe anzugehören schien, sowie zweitens das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffes von der Formel $C_{12}H_{22}$ bei der Reduction des Anethols mit Jodwasserstoffsäure.

Das Einfachste wäre nun freilich gewesen, die bereits von Ladenburg aufgestellte Formel des Anethols, welche uns dasselbe als Allylanisol erscheinen lässt, beizubehalten, und davon ausgehend, sämmtliche Derivate abzuleiten. Die Untersuchungen von Perkin haben denn nun auch unzweifelhaft dargethan, dass das Anethol wirklich

als Allylanisol aufgefasst werden muss, indem dieser Körper durch Erhitzen von Methylparaoxyphenylcrotonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure sich bildet.

Ich habe natürlich somit keinen Grund mehr, meine über die Constitution des Anethols gegebene Theorie aufrecht zu erhalten, und die vorliegende Abhandlung hat denn auch einzig zum Zweck eine kurze Zusammenstellung der von mir erhaltenen Anetholderivate zu geben.

I. Anetholdihydrür.

Das Anethol wird bei seiner Siedetemperatur durch einen continuirlichen Strom von Fluorbor unter Abscheidung von Kohle geradeauf in zwei Verbindungen zerlegt, nämlich in Anisol, und in einen mit der Formel $C_{10}H_{14}O$ übereinstimmenden Körper. Die Resultate der Analysen sind denn auch für diese zweite Verbindung folgende:

	I.	II.	Berechn. f. $C_{10}H_{14}O$
C	79.90	79.56	80.00
H	9.55	9.43	9.33.

	Dampfdichte I.	Dampfdichte II.	Berechn. f. $C_{10}H_{14}O$
D	5.47	5.32	5.18.

Der Siedepunkt dieses Spaltungsproduktes liegt bei 220°. Es hat einen eigenthümlichen, campherartigen Geruch, und kann selbst durch eine Kältemischung von Schnee und Chlorwasserstoffsäure nicht zum Krystallisiren gebracht werden, ein Beweis, dass es nicht mit Anethol verunreinigt und von demselben vollständig verschieden ist.

Die Constitutionsformel dieser Verbindung muss offenbar folgende sein: $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7\end{cases}$.

Es wurde somit unter dem Einfluss des Fluorbors die Allylgruppe in die Propylgruppe übergeführt, und es muss in Folge dessen dieser Körper als Propylanisol, oder als der Methyläther des Propylphenols aufgefasst werden.

Die Spaltung des Anethols durch Fluorbor wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$(C_{10}H_{12}O)_2 = C_7H_8O + C_{10}H_{14}O + C_2H_2 + C.$$

Ob bei dieser Reaction wirklich Acetylen auftritt oder nicht, was übrigens in vorliegendem Falle von ganz untergeordneter Bedeutung ist, habe ich nicht nachgewiesen.

II. Anetholtetrahydrür oder Anetholcampher.

Wird Anethol mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man neben Anisaldehyd einen eigenthümlichen, campherartigen, bis jetzt völlig übersehenen Körper.

Diese Verbindung siedet von 190—193° und hat einen sehr scharfen Camphergeruch. Mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, erhält man eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 175° schmelzende Säure, die wahrscheinlich auch mit Anissäure übereinstimmen wird.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{10}H_{16}O$.

	I.	II.	III.	IV.	Berechn. f. $C_{10}H_{16}O$
C	79.45	78.94	78.49	78.73	78.95
H	10.03	10.33	10.08	10.20	10.53.

Die Bildung dieses Anetholderivats neben Anisaldehyd und Essigsäure bei der Oxydation des Anethols mit Salpetersäure entspricht der Gleichung:

$$(C_{10}H_{12}O)_2 + 2H_2O + O = C_{10}H_{16}O + C_8H_8O + C_2H_4O_2.$$

Die Constitutionsformel des Anetholcamphers wird gegeben durch:

$$C_6H_6\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7\end{cases}.$$

Es werden somit vier Wasserstoffatome bei dieser Reaction von einem der Anetholmoleküle fixirt, wobei zwei Atome mit dem Benzolkern in nähere Verbindung treten und so eine der drei Doppelbindungen aufheben.

III. Anetholhexahydrür oder Anetholborneol.

Wenn man Anetholtetrahydrür oder Anetholcampher mit alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit erhitzt, so erhält man eine dem Borneol isomere Verbindung. Gleichzeitig bildet sich bei dieser Reaction eine Säure, deren Kalisalz in langen, feinen Nadeln, die ich aber nicht Gelegenheit hatte genauer zu untersuchen, krystallisirt.

Das Anetholhexahydrür ist bei gewöhnlicher Temperatur eine syrupartige, wasserhelle Flüssigkeit, die genau bei 198° siedet. Sie krystallisirt sehr leicht bei 0° in langen, feinen, strahlförmig gruppirten Nadeln, die zwischen 18° und 19° schmelzen. Es ist diese Verbindung specifisch leichter als Wasser, unlöslich in Kalilauge, und besitzt dieselbe einen ganz eigenthümlichen, durchdringenden, unangenehmen, schimmeligen Geruch. Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmt mit der Formel $C_{10}H_{18}O$ gut überein.

Man hat nämlich:

	I.	II.	Berechn. f. $C_{10}H_{18}O$
C	76.88	77.09	77.92
H	11.79	11.75	11.70.

Die Consitutionsformel dieser Verbindung wird sein:

$$C_6H_8\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7\end{cases}.$$

Wir haben somit folgende vom Anethol direct sich herleitende wasserstoffreichere Substanzen:

1) Anetholdihydrür $= C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7\end{cases}$

2) Anetholtetrahydrür $= C_6H_6\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7\end{cases}$

3) Anetholhexahydrür $= C_6H_8\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7\end{cases}$

4) Anetholoctahydrür $= C_6H_{10}\begin{cases}OCH_3\\C_3H_7.\end{cases}$

Die zuletzt angeführte und dem Menthol der Campherreihe entsprechende Verbindung wird höchst wahrscheinlich durch eine geeignete Reaction aus einem der vorhergehenden Glieder der Anetholreihe gewonnen werden können.

IV. Condensationsprodukte des Anethols.

1. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Anethol.

Bei der Behandlung von Anethol in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischer Kalilauge erhält man zwei verschiedene, phenolartige Derivate.

Wir haben:

a) Einen der Formel $C_{16}H_{18}O_2$ entsprechenden Körper. Es ist derselbe flüchtig mit Wasserdämpfen, fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die aus einer heiss gesättigten Lösung erhaltenen Krystalle schmelzen bei 87°. Die Resultate der Analyse sind folgende:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2$.
C	74.36	73.98	74.52	74.42
H	7.11	7.18	7.26	6.97.

Es spielt diese Verbindung die Rolle eines Diphenols, wie sich dies aus der Analyse des Essigsäureäthers leicht ersehen lässt.

Man hat:

		Berechn. f. $C_{20}H_{22}O_5$
C	70.00	70.17
H	6.58	6.43.

Es ist dieser Aether eine syrupartige, gelbliche, und durch die Hitze leicht zersetzbare Substanz.

b) Einen mit der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ übereinstimmenden Körper. Dieses Condensationsprodukt tritt bei der gleichen Reaction, aber im Allgemeinen in weit grösserer Menge auf, und es wird dasselbe durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen es nicht flüchtig ist, von der soeben beschriebenen Verbindung getrennt. Durch längere Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wird übrigens das erste Umwandlungsprodukt vollständig in das zweite übergeführt.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3$	
C	78.30	77.86	C	77.80
H	7.73	7.99	H	7.40

Dieses Anetholderivat ist eine harzartige, schwach gelb gefärbte, spröde und bei 65° schmelzende Masse.

Der einfach essigsaure Aether dieser Verbindung ist eine röthlichgelbe, bei 40° schmelzende, harzartige Substanz.

Die Zusammensetzung dieses Aethers entspricht genau der Formel $C_{16}H_{16}O_3$.

Man hat nämlich:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3$	
C	74.15	74.38	74.32	C	74.47
H	7.22	7.01	7.17	H	6.98.

2. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monochloranethol.

Durch Behandlung von Anethol mit Phosphorchlorid gewonnenes Monochloranethol erleidet durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge eine ganz ähnliche Umwandlung wie das Anethol selbst. Man erhält dabei ebenfalls zwei verschiedene Condensationsprodukte.

a) Das Hauptprodukt, das bei dieser Reaction gebildet wird, stellt eine wasserhelle, etwas schwerflüssige, und von 268—270° siedende Verbindung dar. Es hat dieselbe einen angenehmen, ätherartigen Geruch, ist unlöslich in Wasser und Kalilauge, und kann nicht durch Erkaltenlassen zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C_{16}H_{20}O_3$ überein.

	I.	II.	Berechn. f. $C_{16}H_{20}O_3$
C	74.05	73.90	73.85
H	8.19	8.21	7.70.

b) Das zweite Condensationsprodukt ist ebenfalls flüssig, löslich in Kalilauge, aber sehr schwierig rein darzustellen. Die vorhergehende Verbindung wird durch längere und wiederholte Einwirkung von alkoholischer Kalilauge vollständig in diesen phenolartigen Körper übergeführt. Analysen liegen, in Folge Mangels an reiner Substanz, nicht vor. Es ist ohne Zweifel dieser Körper ebenfalls ein durch Abspaltung der beiden Methylgruppen in zwei Molekülen Anethol entstandenes Phenol.

37. Fr. Rüdorff: Zur Bestimmung des atmosphärischen Wasserdampfes.

(Eingegangen am 21. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in neuerer Zeit von verschiedenen Chemikern und Meteorologen vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes geben mir Veranlassung, auf einen Apparat aufmerksam zu machen, dessen ich mich schon seit längerer Zeit zu demselben Zweck bediene und welcher neben der Genauigkeit der Messung sich auch noch dadurch empfiehlt, dass derselbe die Bestimmung des Wasserdampfes als Vorlesungsversuch gestattet.

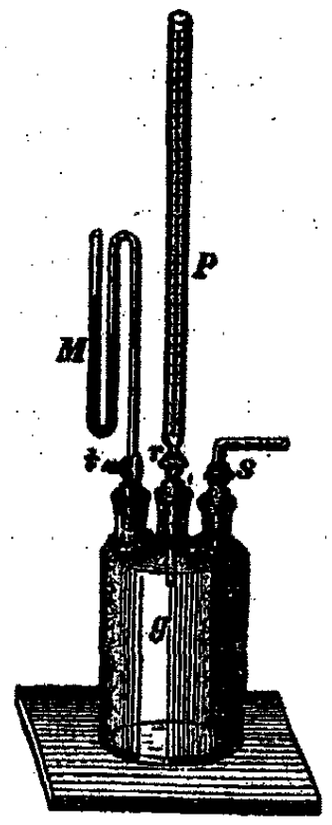
Unter den zur Bestimmung des Wasserdampfes vorgeschlagenen Methoden kann man die indirekten oder physikalischen und die direkten oder chemischen Methoden unterscheiden. Dass die auf chemischem Wege bewirkte direkte Messung die genauesten und zuverlässigsten Resultate giebt, ist allgemein anerkannt. Es lässt sich dieses Resultat entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege erlangen. Der erste Weg war der bisher nach dem Vorschlage von C. Brunner[1]) gewöhnliche, wenn es sich um eine möglichst genaue Messung handelte. Dieselbe ist indessen etwas umständlich und zeitraubend. Auf maassanalytischem Wege zum Ziele zu gelangen, ist neuerdings von Fr. Schwackhöfer[2]) versucht, jedoch dürfte einer allgemeineren Einführung des von ihm vorgeschlagenen Apparates der hohe Preis und die keineswegs einfache Handhabung desselben im Wege stehen. Th. Edelmann offerirt[3]) einen Apparat, in welchem aus einem abgemessenen Quantum Luft der Wasserdampf durch Schwefelsäure absorbirt und die dadurch bewirkte Druckverminderung an einem Manometer abgelesen wird.

Bei dem von mir benutzten Apparat ist ein Princip in Anwendung gebracht, welches ich schon vor längerer Zeit zur Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgas vorgeschlagen habe[4]). Zu einem abgemessenem Quantum atmosphärischer Luft (etwa 1000 ccm), welche sich in einem geschlossenen Gefäss befindet, lasse ich aus einer Hahnbürette conc. Schwefelsäure fliessen. Dadurch wird der in der Luft enthaltene Wasserdampf absorbirt und folglich der Druck in dem Gefäss vermindert. Diese Druckveränderung zeigt sich an einem mit dem Gefäss verbundenen Manometer, dann wird so lange Schwefelsäure tropfenweise zugelassen, bis der ursprüngliche Druck wieder hergestellt ist. In diesem Fall ist der absorbirte Wasserdampf durch ein gleiches

---

[1]) Pogg. Ann. 20, 274. (1830.)
[2]) Zeitschr. der östreich. Ges. für Meteorol. 13, 241. (1878.)
[3]) Wiedemann Ann. 6, 455. (1879.)
[4]) Journ. f. Gasbel. 1865; auch Pogg. Ann. 125, 75. (1865.)

Volumen Schwefelsäure ersetzt. Selbstverständlich ist hier unter dem Volumen des Wasserdampfes der Raum verstanden, welchen derselbe reducirt auf den herrschenden Barometerdruck einnehmen würde.



Der von mir benutzte Apparat ist in nebenstehender Figur abgebildet. In die 3 Hälse der Flasche *g* sind durchbohrte Stöpsel eingeschliffen, welche tragen: der mittlere Stöpsel *r* eine Hahnbürette *P*, welche in $\frac{1}{10}$ ccm getheilt ist. Der zweite Stöpsel nach oben den Hahn *s* mit Glasrohr und nach unten ein Glasrohr, welches bis fast zum Boden der Flasche reicht. Der dritte Stöpsel trägt das Manometer *M* und den Hahn *t*. Dieser Letztere ist ein Zweiweghahn und verbindet in der einen Stellung das Gefäss mit dem Manometer, in der andern das Gefäss mit der äussern Luft. Das Manometer wird mit einer leicht beweglichen, nicht hygroskopischen und nicht flüchtigen Flüssigkeit gefüllt. Quecksilber ist zu wenig empfindlich und Oel zu dickflüssig. Am besten eignet sich verdünnte Schwefelsäure von spec. Gew. 1.300. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt der Luft weder merklich hygroskopisch, noch verdampft Wasser aus derselben, ist aber fast ebenso leicht flüssig als Wasser.

Der Inhalt des Gefässes *g* wird aus dem Gewicht des Wassers ermittelt, welches dasselbe bis zu den Hähnen *r*, *s*, *t* fasst.

Zur Anstellung eines Versuches werden die Schliffstücke aus den Hälsen entfernt, mit einem kleinen Blasebalg wird die Luft aus dem Gefäss ausgetrieben und die Schliffstücke wieder bei geöffneten Hähnen eingesetzt. Nachdem die Hähne geschlossen sind, wird die Bürette mit Schwefelsäure gefüllt und der Hahn *t* so gestellt, dass die Verbindung des Manometers mit dem Gefäss hergestellt ist. Selbstverständlich muss der Apparat und die Schwefelsäure durch längeres Verweilen im Versuchsraum dessen Temperatur angenommen haben. Der gleichhohe Stand der Flüssigkeit im Manometer zeigt, dass die Luft im Gefäss unter dem Druck der Atmosphäre steht. Lässt man nun durch Drehung des Hahnes *r* vorsichtig etwas Schwefelsäure in das Gefäss fliessen, so wird der Wasserdampf absorbirt und das Gleichgewicht im Stande des Manometers gestört. Durch ferneres Zulassen von Schwefelsäure wird dann das Gleichgewicht wieder hergestellt und dann ist der absorbirte Wasserdampf durch ein gleiches Volumen Schwefelsäure ersetzt. Dasselbe wird an der Bürette direkt abgelesen und durch Rechnung der Procentgehalt der Luft an Wasserdampf

gefunden. Der Wasserdampf wird durch die Schwefelsäure sehr rasch absorbirt, besonders, wenn man die Oberfläche desselben dadurch vergrössert, dass man durch Anfassen der Pipette den Apparat so neigt, dass die in Tropfen einfliessende Säure auf die Seitenwände des Gefässes trifft. In etwa 5—6 Minuten ist ein Versuch beendet.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode stellte ich 3 Versuche nach einander an. Um den Apparat nach einem Versuch rasch für einen folgenden zu reinigen, werden die Schliffstücke entfernt, die Flasche wiederholt mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und endlich mit entwässertem Aether ausgespült. Ist der Aether durch Abtropfen entfernt, so wird die letzte Spur durch Einblasen von Luft mittelst eines Blasebalges entfernt. Die Bürette wird in derselben Weise gereinigt. Bei dreien hintereinander angestellten Versuchen wurden folgende Mengen Schwefelsäure verbraucht, denen die nebenstehenden Procente an Wasserdampf entsprechen:

10.2 ccm	H_2SO_4	entsprechend	1.05 pCt.	Wasserdampf
10.0 -	-	-	1.03 -	-
10.2 -	-	-	1.05 -	-

Eine Versuchsreihe zu anderer Zeit ergab:

11.4 ccm	H_2SO_4	entsprechend	1.18 pCt.	Wasserdampf
11.5 -	-	-	1.19 -	-
11.5 -	-	-	1.19 -	-

Der Apparat hatte 965 ccm Inhalt.

Durch die Gewichtsanalyse nach der Brunner'schen Methode fand ich in einem im Winter angestellten Versuch 0.642 Vol. pCt. und mit meinem Apparat 0.650 Vol. pCt. Wasserdampf.

Wünscht man aus den Angaben des Apparates den Partialdruck, welchen der Wasserdampf ausübt, zu finden, so ergiebt sich dieser in folgender Weise: Enthält die Luft 1 Vol. pCt. Wasserdampf, so übt derselbe auch $\frac{1}{100}$ des Druckes aus. Bezeichnet man daher allgemein mit v das Volumen des in 100 Vol. Luft enthaltenen Wasserdampfes und mit b den in Millimetern ausgedrückten Barometerstand, so ergiebt sich der Partialdruck des Wasserdampfes $= \frac{v \cdot b}{100}$ mm. Aus den in den Lehrbüchern der Chemie und Physik enthaltenen Tabellen lässt sich hieraus dann der Thaupunkt leicht finden.

Um den Apparat mit draussen befindlicher Luft leicht füllen zu können, verbindet man das dem Knebel des Hahnes t gegenüber angesetzte Glasrohr mit einer ins Freie führenden Röhrenleitung und das Glasrohr am Hahn s mit einem Aspirator, mit dessen Hülfe man Luft durch den Apparat saugt. Es reicht aus, wenn man das 5 bis 6fache Vol. Luft durchsaugt, um die im Apparat befindliche Luft völlig zu verdrängen.

Es ist einleuchtend, dass man mit Hülfe dieses Apparates alle diejenigen Gase, welche in einer Gasmischung in kleiner Menge enthalten sind, bestimmen kann, es bedarf dazu nur einer entsprechenden, absorbirenden Flüssigkeit. Dass sich der Apparat aus einer dreihalsigen Flasche, Korkstöpseln, Glasröhren und einer Hahnbürette in einfacher Weise herstellen lässt, ist wohl selbverständlich.

---

38. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme des Cyans.

(Eingegangen am 26. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Annales de chimie et de physique (5) Vol. 18, p. 347 schreibt Hr. Berthelot: „J'avais signalé en 1864 cette circonstance, ignorée jusque-là, que le cyanogène est formé avec absorption de chaleur depuis ses éléments.“ Die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans aus seinen Bestandtheilen hatte ich aber schon 10 Jahre früher besprochen, nämlich im Jahre 1854. In einer Abhandlung in Poggendorff's Annalen Bd. 92, S. 55, wo ich die Wärmeabsorption bei der Bildung des Stickoxyduls, der Chlorsäure und der Salpetersäure bespreche, steht: „Ebenso wird durch Zersetzung des Cyans eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, nach Dulong 4900° Die Abneigung des Kohlenstoffs gegen den Stickstoff ist demnach sehr gross, und die Verbindung nicht direct darstellbar.“ Auf unsere jetzt üblichen Atomgewichte bezogen, würde die Wärmeabsorption bei der Bildung des Cyans (N, C) das Achtfache oder 39200° nach Dulong's Versuchen betragen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1880.

---

39. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss der Pyridintricarbonsäure aus den Chinaalkaloiden.

(Eingegangen am 28. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft des Jahrgangs XII dieser Berichte findet sich auf Seite 2331 eine Arbeit von Skraup, welche uns veranlasst, unserer Notiz „Ueber Carbonsäuren des Pyridins“ [1]) einige Ergänzungen hinzuzufügen.

Skraup theilt daselbst mit, dass er die Cinchoninsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Tricarbopyridinsäure verwandelt hat. Letztere betrachtet er als identisch mit der von uns durch directe Oxydation der Chinaalkaloide erhaltenen gleichnamigen

[1]) Diese Berichte XIII, 61.

Säure. Die Eigenschaften der Skraup'schen Säure, soweit er dieselben l. c. erwähnt, sprechen für diese Vermuthung. Beide Säuren liefern beim Erhitzen die nämliche Dicarbosäure, die Cinchomeronsäure, und für die aus dieser erhaltene Monocarbosäure wurden von Skraup und uns dieselben Eigenschaften gefunden.

Versuche, welche angestellt wurden, ehe wir von Skraup's Resultaten Kenntniss hatten, haben uns belehrt, dass die Cinchoninsäure bei der Oxydation ihrer kochenden, alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat eine Säure liefert, welche, soweit unsere Erfahrungen reichen, mit der direct aus den Chinaalkaloiden erhaltenen Tricarbopyridinsäure identisch ist, es fehlte uns jedoch bislang die Zeit, sie ausführlich zu untersuchen.

Um nun einen genauen Vergleich zu ermöglichen, sei es uns erlaubt, zur Ergänzung unserer früheren Notiz[1]) einige der Resultate mitzutheilen, welche wir bei dem näheren Studium der Säure erhielten, die durch übermangansaures Kali auf Chinin, Cinchonin, Chinidin und auch aus Cinchonidin (wie neuere Versuche uns gelehrt haben) gebildet wird.

Sie ist optisch inactiv: 1 Theil Säure ($C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$) löst sich bei 15° in 83.1 Theilen Wasser.

Das neutrale, durch Fällen in der Kälte der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Säurelösung mit essigsaurem Baryt erhaltene Barytsalz hat lufttrocken die Zusammensetzung

$$C_8H_2ba_3NO_6 + 8H_2O.$$

Sieben Moleküle Krystallwasser entwichen bei längerem Erhitzen auf 100°, das achte erst bei 280°—300°, ohne dass dabei Zersetzung des Salzes stattfindet. Unter Umständen, welche wir bisher nicht genau haben ermitteln können, wird auch ein Salz mit $6H_2O$ erhalten.

Das neutrale Kalksalz, $C_8H_2ca_3NO_6 + 7H_2O$, wird erst wie das Barytsalz bei sehr hoher Temperatur (270°—280°) wasserfrei.

Das neutrale Silbersalz, $C_8H_2Ag_3NO_6 + 2H_2O$, verliert sein Krystallwasser theilweise schon über Schwefelsäure; bei 120°—125° wird es wasserfrei und fängt sich bei wenig höherer Temperatur zu zersetzen an.

Das einfach saure Silbersalz, $C_8H_3Ag_2NO_6 + H_2O$ wird bei 130°—140° wasserfrei. Man erhält es hübsch krystallisirt beim Abkühlen einer heiss bereiteten Lösung des neutralen Salzes in mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser.

Skraup findet (a. a. O.) dieselbe Zusammensetzung für diese Verbindung.

Ein übersaures Silbersalz wird durch Lösen des normalen Salzes in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen auf ein kleines Volum

---

[1]) Diese Berichte XII, 158.

erhalten; es krystallisirt in zugespitzten Säulen und ist — analog dem übersauren oxalsauren Kali — nach der Formel

$$C_8H_4AgNO_6 + C_8H_5NO_6 + H_2O$$

zusammengesetzt. — Bei 120° verliert es sein Krystallwasser.

Das neutrale Kalisalz, $C_8H_2K_3NO_6 + 3H_2O$, wird bei 180° wasserfrei.

Die vorstehend erwähnten Eigenschaften der Säure und ihrer Salze wurden immer übereinstimmend gefunden, mochte die Säure auf Chinin, Cinchonin, Chinidin oder Cinchonidin bereitet sein, so dass die Identität der Säuren als feststehend betrachtet werden kann. Zwar haben Ramsay und Dobbie auch schon diesen Vergleich ausgeführt[1]) und sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass nur eine Säure entsteht, indessen schien uns eine erneute Untersuchung, namentlich des Wassergehaltes der Salze, wünschenswerth.

---

40. J. König: Zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

(Eingegangen am 28. Januar 1880.)

In No. 14, S. 1768 dieser Berichte vom vergangenen Jahre haben F. Tiemann und C. Preusse vergleichende Untersuchungen über die quantitativen Bestimmungsmethoden des in Wasser gelösten Sauerstoffs nach Bunsen, Mohr und Schützenberger-Risler mitgetheilt und sind dabei zu entgegengesetzten Resultaten gelangt, welche ich in früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. L. Mutschler (diese Berichte X, 2017) angestellten Versuchen erhalten habe. Sie schliessen aus ihren Untersuchungen, dass nach der Bunsen'schen Methode sich die Schützenberger'sche am besten zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs eignet, dass die Mohr'sche Methode zu niedrige Zahlen liefert, während wir früher nahezu die entgegengesetzten Beziehungen fanden.

Seit einigen Jahren mit grösseren Versuchen über die Veränderungen des Rieselwassers bei öfterer Benutzung beschäftigt, lag mir daran, eine genaue und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs zu besitzen, weil ich mir von vornherein sagte, dass der im Rieselwasser gelöste Sauerstoff sich bei der Berieselung der Wiesen nicht passiv verhalten könne. Ich war daher in Gemeinschaft mit Hrn. C. Krauch gerade in einer Wiederholung der früheren, vergleichenden Untersuchungen begriffen, als uns die Arbeit von F. Tiemann und C. Preusse bekannt wurde. Die Resultate dieser neuen Untersuchungsreihe sollen ausführlich durch die

[1]) Journ. Chem. Soc. 1879, 189.

„Zeitschr. f. analyt. Chemie“ mitgetheilt werden und wollen wir uns hier nur auf einige Bemerkungen beschränken.

Bei der früheren Untersuchung sind wir von der Annahme ausgegangen, dass die Sauerstoffbestimmung nach Bunsen absolut richtige Zahlen liefert. Wir haben damals und auch zu Anfang dieser Untersuchungsreihe zur Austreibung und Aufsammlung des in Wasser gelösten Sauerstoffs den Reichardt'schen Apparat (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872, S. 271) angewendet. Dieser schliesst aber, wie wir uns jetzt überzeugt haben, Fehler ein, indem er leicht zu viel Luft resp. Sauerstoff liefert.

Weil wir damals nach Bunsen's, resp. Reichardt's und Mohr's Methode nahezu übereinstimmende Resultate (wenigstens bei Brunnenwasser) erhielten, uns diese Fehlerquelle aber nicht auffiel, so musste uns auch der Umstand, dass die Mohr'sche Methode zu viel Sauerstoff liefert, entgehen. Wir müssen daher jetzt constatiren, dass bei der Mohr'schen Methode durchweg zu viel Sauerstoff gefunden wird.

Das von Tiemann und Preusse erhaltene Resultat haben wir in einigen hundert Bestimmungen, bei Einhaltung des von uns befolgten Verfahrens, welches sich aber nur dadurch von dem Tiemann's und Preusse's unterscheidet, dass wir statt Natronlauge Ammoniak nahmen, um alkalisch zu machen, niemals bestätigt gefunden.

Ebenso wenig können wir das andere Ergebniss, dass die Schützenberger'sche Methode absolut richtige Zahlen liefert, bestätigen. Wir finden auch jetzt bei genauer Einhaltung des von Tiemann und Preusse beschriebenen Verfahrens, dass die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen durchweg um $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{4}$ unter der wirklich vorhandenen Sauerstoffmenge liegen. Früher fanden wir noch eine viel grössere Differenz; damals aber haben wir die Sauerstoffmengen nach Mohr's Methode als absolut richtig angenommen und darnach die Richtigkeit der Schützenberger'schen Methode bemessen. Diese Annahme war aber, wie wir jetzt wissen, nicht zulässig und insofern haben wir die frühere Schlussfolgerung zu modificiren. Denn da die ersteren Zahlen zu hoch waren, so musste das Minus nach der letzteren Methode ebenfalls zu hoch ausfallen.

Nach zahlreichen Bestimmungen ist uns auffallend, dass belichtetes (d. h. dem Tages- oder Sonnenlicht ausgesetztes Wasser, wie Regen-, Bach-, oder auch geschütteltes destillirtes) Wasser nach der Mohr'schen Methode gegenüber den anderen stets mehr Sauerstoff liefert, als Brunnenwasser, welches längere Zeit dem Einfluss des Lichtes entzogen ist. Vielleicht hängt dieses mit einem grösseren oder geringeren Gehalt des ersteren Wassers an oxygenirtem Wasser (Wasserstoffsuperoxyd) zusammen, welches oxydirend auf das Eisenoxydul wirkt, aber auf das hydroschwefligsaure Natrium ohne Einfluss ist.

Auch wollen wir bemerken, dass wir auf volumetrischem Wege bei dem wiederholt geschüttelten und mit Luft gesättigtem destillirten Wasser etwas andere und höhere Zahlen für den Luft- und Sauerstoffgehalt erhalten haben, als sie nach dem von Bunsen berechneten Absorptionscoëfficienten zulässig sind. Es will uns daherscheinen, dass diese nicht unter allen Umständen als massgebend oder als Normalzahlen angesehen werden können.

Im Uebrigen liefert sowohl die Mohr'sche als auch die Schützenberger'sche Bestimmungsmethode des Sauerstoffs, unter Einhaltung des stets gleichen Verfahrens, wenn auch keine absolut, so doch relativ richtige und unter sich völlig vergleichbare Resultate; bei der ersteren fallen sie etwas zu hoch, bei der letzteren etwas zu niedrig aus.

Wenn es sich daher nur um vergleichende Untersuchungen wie bei Brunnenwasser etc. handelt, wird man beide Methoden mit gleichem Erfolge anwenden können.

Die Mohr'sche hat aber vor der Schützenberger'schen Methode den Vorzug, dass deren Titerlösungen haltbarer sind und sich längere Zeit ohne sich in ihrem Wirkungswerth zu ändern aufbewahren lassen, während der Titer des hydroschwefeligen Natriums von Tag zu Tag Aenderungen unterworfen ist; letztere sind allerdings, wenn man die Lösung genau nach der Vorschrift von Tiemann und Preusse bereitet und aufbewahrt, nicht so gross, wie wir früher gefunden haben; immerhin aber erfordern sie eine häufige Neubereitung und Neufeststellung des Titers.

Die Mohr'sche Methode wird sich daher überall da empfehlen, wo es sich um periodisch wiederkehrende, vereinzelte Bestimmungen handelt, während die Schützenberger'sche da am Platze ist, wo eine grössere Anzahl von Wasserproben rasch und der Reihe nach auf Sauerstoffgehalt untersucht werden sollen.

In letzterem Falle ist es angerathen, den Titer der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nicht durch Kupferoxydlösung, sondern mit Wasser festzustellen, das durch wiederholtes Schütteln mit Luft gesättigt ist. Legt man dann hierfür die bei der betreffenden Temperatur von Bunsen berechneten Absorptionscoëfficienten zu Grunde, so wird man entschieden richtigere und der Wahrheit näher liegende Zahlen für den Sauerstoffgehalt des zu untersuchenden Wassers erhalten, als wenn man von dem Titer der Kupferlösung ausgeht.

41. G. Gustavson: Ueber in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid verlaufende Reactionen.

(Eingegangen am 27. Januar 1880.)

Im letzten Heft des vorigen Jahrganges dieser Berichte nehmen Aug. Kekulé und Hugo Schrötter in der Mittheilung „über die Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid“ (auf Seite 2280) an, dass das Aluminiumbromid vielleicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine additionelle Verbindung eingehen kann, und bemerken ausserdem, dass sie mit Versuchen beschäftigt seien, die zur Aufklärung dieser Frage dienen könnten.

Diese Frage ist von mir bereits entschieden. Aus der unten folgenden Uebersetzung des Vortrags, den ich am 21. December 1879 auf dem sechsten Congresse der russischen Naturforscher und Aerzte in St. Petersburg gehalten habe, werden die HH. Kekulé und Schrötter ersehen, dass das Aluminiumbromid im Stande ist, mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die aus den Bromiden der Grenzalkohole entstehen, eine Verbindung einzugehen, und dass von mir eine Erklärung der Reactionen, die in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid vor sich gehen, bereits gegeben ist.

Auszug aus dem Protokoll der Sitzung der chemischen Section vom 21. October 1879.

G. Gustavson macht eine Mittheilung über die Theorie der Reactionen, die in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid verlaufen. Zunächst bespricht er einige neu entdeckte Reactionen der eben erwähnten Körper:

1. Mehrere Ester gehen mit Aluminiumchlorid und -bromid Verbindungen ein, und zwar ist eingehender die Verbindung des Benzoësäureäthyläthers untersucht worden, die sich unter beträchtlicher Wärmeentbindung bildet und der die Zusammensetzung $C_6H_5 . COOC_2H_5AlCl_3$ beizulegen ist. Diese Verbindung stellt einen krystallinischen Körper dar, der durch Wasser unter Ausscheidung von Benzoësäureäthyläther zersetzt wird. Er löst sich mit Leichtigkeit im Benzol. Auf das diesen Körper in Lösung enthaltende Benzol wirkt Brom nicht energisch, woraus folgt, dass das Benzol diesem Körper nicht einmal Spuren von Aluminiumchlorid entzieht.

2. Auf die Bromide der Grenzkohlenwasserstoffe wirkt Aluminiumbromid unter Entwickelung von Bromwasserstoff und in einigen Fällen unter Bildung eines gasförmigen Grenzkohlenwasserstoffes ein; es entstehen Verbindungen der Formel $Al_2Br_6C_nH_m$, in der C_nH_m einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellt. Näher wurde die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Aethylbromid untersucht. Die

Reaction beginnt beim Erhitzen des Gemenges auf 70—75°, es entwickelt sich Bromwasserstoff und es entsteht eine Verbindung von der wahrscheinlichen Formel $Al_2 Br_6 C_8 H_{16}$.

3. Die oben angeführten Reactionen finden statt, da das Aluminiumbromid die Fähigkeit besitzt, sich mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu verbinden, und sind Verbindungen desselben mit Amylen, Terpentinöl und anderen Körpern dargestellt worden.

4. Es sind aber für die Grenzverbindungen auch Reactionen bekannt, die dem Bromiren des Benzols bei Anwesenheit von kleinen Mengen Aluminiumbromid analog sind, folglich einen so zu sagen katalytischen Charakter haben. Als solche lassen sich anführen die Reactionen des Broms und kleiner Mengen von Aluminiumbromid a) auf Isobutylbromid, b) auf Aethylidenchlorid, c) auf Grenzkohlenwasserstoffe des Petroleums. Es bilden sich in allen diesen Fällen Bromsubstitutionsprodukte der ursprünglichen Verbindungen.

Diese Vorgänge erklären sich zum Theil durch die Reactionen, die in 2. und 3. angeführt sind und ausserdem durch die Fähigkeit des Broms, das Aluminiumbromid aus seinen Verbindungen mit ungesättigten Körpern zu verdrängen, so dass es wiederum mit neuen Mengen der ursprünglichen Verbindungen in Reaction treten kann. Aus dem Aethylidenchlorid sind dabei die Verbindungen $C_2 H_3 Br Cl_2$, $C_2 H_3 Br_2 Cl$ und $C_2 H_2 Br_3 Cl$ erhalten worden.

Im Ganzen kann man also zwei Typen der in Gegenwart von Aluminiumchlorid und -bromid verlaufenden Vorgänge unterscheiden. In einigen Fällen entspricht die Menge der entstehenden Produkte der Menge des in Reaction getretenen Aluminiumhalogens, in den anderen, die einen so zu sagen katalytischen Charakter haben, ist eine kleine Menge der Aluminiumverbindung genügend, um unbegrenzte Mengen der ursprünglichen Verbindung in ein neues Produkt umzuwandeln. Die Erklärung aller dieser Reactionen beruht jedoch auf der Fähigkeit des Aluminiumchlorids und -bromids sich mit vielen Körpern, z. B. mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu verbinden. Die Ursache, weshalb in einigen Fällen die Reaction den katalytischen Charakter annimmt, ist in der relativen Beständigkeit der entstehenden intermediären Verbindungen zu suchen. Wenn der im Ueberschuss gewonnene, ursprüngliche Körper fähig ist den bei der Reaction gebildeten Verbindungen das Aluminiumchlorid oder -bromid zu entziehen, so wird die Reaction fortdauern, während im entgegengesetzten Falle sie beendigt sein wird, sobald die ganze Menge des angewendeten Aluminiumhalogens in die Reaction eingetreten ist.

Ich lasse hier ferner noch einen Auszug aus dem Protokoll der Sitzung vom 22. December 1879 folgen:

G. Gustavson giebt eine vorläufige Notiz über die Einwirkung der Alkoholbromide und des Perbromäthans auf Aluminiumbromid und

Grenzkohlenwasserstoffe des niedriger siedenden Antheiles des Petroleums. Es bilden sich unter Bromwasserstoffentwickelung hierbei zwei Schichten und befindet sich in der unteren das Aluminiumbromid in Verbindung mit den neu entstandenen Kohlenwasserstoffen. Bemerkenswerth ist die Einwirkung von Kohlenstoffhexabromid, C_2Br_6, auf die Kohlenwasserstoffe des Petroleums, indem alles Brom des Perbromäthans dabei in Form von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird. Acetylbromid tritt unter denselben Umständen ebenfalls in Reaction mit den Grenzkohlenwasserstoffen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Endlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass ich mir das Recht der Untersuchung der sich in Gegenwart von Aluminiumbromid vollziehenden Reactionen mehrfach vorbehalten habe. Die jetzige Mittheilung mag als Beweis dienen, dass ich diese Studien nicht aufgegegen habe und sie soll mir von Neuem das Recht der Untersuchung dieser Vorgänge sichern.

---

42. S. Tanatar: Reindarstellung der Bioxyfumarsäure.

(Eingegangen am 29. Januar 1880.)

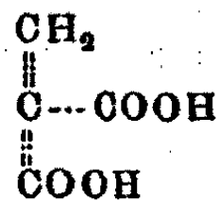
Das Nickelsalz bietet das beste Mittel zur Reindarstellung der Bioxyfumarsäure und zur Trennung derselben von Oxalsäure und Fumarsäure. Wenn man die freie (noch nicht reine) Bioxyfumarsäure mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenen Nickeloxydul längere Zeit digerirt und kochend heiss filtrirt, so setzen sich beim Erkalten schöne, grüne, gut ausgebildete Krystalle des bioxyfumarsauren Nickels ab, während das oxalsaure Salz im Wasser ganz unlöslich, das fumarsaure sehr leicht löslich ist. Die Krystalle kann man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser noch weiter reinigen. Die Analyse dieses Salzes gab vorzüglich stimmende Resultate.

Odessa, Universitätslaboratorium, 13./25. Januar 1880.

---

43. S. Tanatar: Maleïnsäure und Aepfelsäure aus α-Bibrompropionsäure.

Wenn die Maleïnsäure die durch die Formel



ausgedrückte Constitution besitzt, so wäre es möglich, ihre Synthese aus α-Bromacrylsäure, $CH_2.CBr.COOH$, durch Substitution einer

Carboxylgruppe an Stelle des Broms zu bewerkstelligen. Da β-Chloracrylsäure (oder β-Bichlorpropionsäure) bei der analogen Reaction Fumarsäure giebt, so schien mir der Versuch um so mehr von Interesse.

α-Bibrompropionsäure wurde nach Tollens aus Propionsäure dargestellt und ungefähr 40—50 g der reinen, bei 62—64° schmelzenden Säure mit der dreifachen der zur Neutralisation nöthigen Menge starker, wässeriger Kalilauge versetzt. Die Mischung wurde darauf auf dem Sandbade am aufsteigenden Kühler gekocht und allmälig eine wässerige Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanid (2 Aeq. auf 1 Aeq. Bibrompropionsäure) zugesetzt.

Das Kochen wird 6—8 Stunden fortgesetzt und nach dem Erkalten die alkalische, braun gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert. Scheiden sich hierbei braune, harzartige Flocken ab, so ist es gut, die Flüssigkeit zu filtriren. Das Filtrat wird wiederholt mit Aether ausgezogen, und hinterlässt die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Aethers eine kleine Menge einer braun gefärbten Flüssigkeit, die unter dem Exsiccator bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt und aus einem Gemisch von Maleïn- und Aepfelsäure besteht. Um diese Säuren zu reinigen, muss man die Krystalle mit Thierkohle in Wasser lösen, diese Lösung mit einer solchen von Bleizucker versetzen und die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entbleien. Erst dann erhält man eine ziemlich reine, wenig gefärbte Lösung, die nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade die Säuren ziemlich rein hinterlässt. Sie krystallisiren im Exsiccator; bei längerem Stehen an feuchter Luft ziehen sie Wasser an und zerfliessen.

Die wässerige Lösung dieser Krystalle giebt beim Versetzen mit essigsaurem Baryt sofort einen weissen, krystallinischen Niederschlag von maleïnsaurem Baryt, wie folgende Analysen zeigen:

1) 0.452 g bei 100° C. getr. Salzes gaben 0.333 g $BaCO_3$ = 73.67 pCt. $BaCO_3$
2) 0.304 - - - - - - 0.2225 - $BaCO_3$ = 73.19 - $BaCO_3$
3) 0.466 - - - - - - 0.34 - $BaCO_3$ = 73.0 - $BaCO_3$

Maleïnsaurer Baryt, $C_4H_2BaO_4 + H_2O$, muss theoretisch 73.28 pCt. $BaCO_3$ hinterlassen.

4) 0.2051 g desselben Salzes gaben 0.178 g $BaSO_4$ = 51.0 pCt. Ba.

Die Theorie erfordert 51.09 pCt. Ba.

5) 0.5182 g desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0.3375 g CO_2 und 0.0936 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	17.76 pCt.	17.84 pCt.
H	2.0 -	1.44 -

Das Barytsalz wurde durch Kochen mit Sodalösung in das Natriumsalz übergeführt und nach dem vorsichtigen Neutralisiren mit

Salpetersäure daraus durch Silbernitrat maleïnsaures Silber gefällt, dessen Metallbestimmung hier folgt:

1) 0.341 g Salz gaben 0.295 g AgCl = 65.1 pCt. Ag
2) 0.402 g - - 0.3478 - AgCl = 64.97 - Ag

Die Theorie erfordert 65.45 pCt. Ag.

Die aus dem Silbersalze durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure ausgeschiedene, freie Säure zeigte den Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften der Maleïnsäure.

Die vom maleïnsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthält Aepfelsäure, die man durch Bleizuckerlösung in Form ihres Bleisalzes niederschlagen kann. Dieses Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser beim Kochen und ist im Ueberschusse von Fällungsmitteln unlöslich. Durch diese Eigenschaften unterscheidet es sich vom Beisalze der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0.1775 g bei 110°C. getr. Salzes gaben 0.1595 g $PbSO_4$ = 61.38 pCt. Pb
2) 0.525 - - - - - - 0.47 - $PbSO_4$ = 61.14 - Pb
3) 0.22 - - - - - - 0.202 - $PbSO_4$ = 60.92 - Pb

Die Theorie erfordert 61.0 pCt. Pb.

4) 0.5315 g desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.2749 g CO_2 und 0.0372 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	14.14 pCt.	14.24 pCt.
H	0.77 -	0.37 - .

Das Barium- und Calciumsalz dieser Säure ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz ist ziemlich löslich in Wasser. Die Silberbestimmung ergab in demselben 62.08 pCt. Ag, während die Theorie 62.42 pCt. erfordert.

Die aus dem Bleisalze ausgeschiedene, freie Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100° C. Der Schmelzpunkt, sowie die Löslichkeit in Aether unterscheiden die Säure wieder von der gewöhnlichen Aepfelsäure. Von der Isoäpfelsäure von Kämmerer unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit ihres Barium- und Calciumsalzes. Am meisten Aehnlichkeit zeigt sie mit der von Schmöger aus der Isobernsteinsäure erhaltenen Isoäpfelsäure. Nach den Angaben von Schmöger soll sich beim Erhitzen seiner Säure bis 160° C. Kohlensäure entwickeln und im Rückstande eine Säure bleiben, die ein dem milchsauren Zink sehr ähnliches Zinksalz giebt. Beim Erhitzen meiner Aepfelsäure auf 160° C. werden gleichfalls grosse Mengen Kohlensäure frei, jedoch konnte ich aus dem Rückstande kein dem milchsauren Zink ähnliches Zinksalz erhalten.

Odessa, Universitätslaboratorium, 13./25. Januar 1880.

44. N. Menschutkin: Ueber die Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

Die Aetherification der einbasischen gesättigten Säuren (siehe diese Berichte XII, 2168, Correspondenz von G. Wagner), zeigt bemerkenswerthe Regelmässigkeiten. Bei hohen Grenzen der Aetherification (von 67 bis etwa 74 pCt.) zeigen die Säuren, je nach ihrer Isomerie, eine verschiedene Geschwindigkeit. Die primären Säuren zeigen die grösste Anfangsgeschwindigkeit, die tertiären Säuren die kleinste. Die Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren zeigt das nämliche und stehen die erhaltenen Zahlenwerthe denen der gesättigten Säuren sehr nahe. Bei hohen Grenzwerthen ist die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification auch hier stark verschieden, je nachdem die Säuren primär, secundär oder tertiär sind. Indem ich die Beschreibung einiger Modificationen in der Methode (durch die physikalischen Eigenschaften der Säuren hervorgerufen) bis auf die ausführliche Abhandlung verschiebe, gehe ich gleich zu den erhaltenen Resultaten über.

Da die ungesättigte Zusammensetzung der Säuren einen verhältnissmässig geringen Einfluss ausübt, werde ich die Säuren verschiedener Reihen aber analogen Structur zusammenstellen.

Primäre Säuren. Die gesättigten primären Säuren zeigen die grössten Anfangsgeschwindigkeiten. Von 61 pCt. für die Ameisensäure, 44.4 pCt. für die Essigsäure an, fällt sodann die Geschwindigkeit mit dem steigenden Molekulargewicht der primären Säuren. Folgende ungesättigte primäre Säuren wurden untersucht (alle Zahlen sind Mittelzahlen und gelten für die Isobutylsysteme):

	Anfangsgeschw.	Grenze
Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$	43.0	70.83
Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2(CO_2H)$	48.82	78.87
Phenylproprionsäure, $C_6H_5.C_2H_4(CO_2H)$	40.26	72.02.

Secundäre Säuren. Die secundären gesättigten Säuren, Isobuttersäure und Methylessigsäure, zeigen niedrigere Geschwindigkeiten (29.0 und 21.5 resp.). Dasselbe ist der Fall für die ungesättigten Säuren:

	Anfangsgeschw.	Grenze
Crotonsäure, $CH_3.CH.CH(CO_2H)$	12.12	72.12
Zimmtsäure, $C_6H_5.CH.CH(CO_2H)$	11.55	74.61.

Tertiäre Säuren. Unter den gesättigten tertiären Säuren finden wir die Anfangsgeschwindigkeit in maximo gleich 8.28 (bei der Trimethylessigsäure). Bei den ungesättigten Säuren wird diese Zahl nur um einige Zehntel Procent übertroffen.

	Anfangsgeschw.	Grenze
Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	7.96	74.72
Benzoësäure, $C_6H_5(CO_2H)$	8.62	72.57
Paratoluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	6.64	76.52
Cumminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$	6.26	75.91.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Analogie zwischen einbasischen gesättigten und ungesättigten Säuren eine vollkommene. Die Zusammensetzung der Säure übt einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus, wenn man die Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt vergleicht.

Recht instructiv stellen sich die Isomerieverhältnisse der aromatischen Säuren dar. Zwar sind in dieser Hinsicht die Versuche noch nicht abgeschlossen, indessen drängt sich schon jetzt (wie auch früher bei den aromatischen Alkoholen, bei den Phenolen) der Schluss auf, dass zwischen den aromatischen und den mehr gesättigten Reihen ein ununterbrochener Zusammenhang stattfindet. Die tertiären aromatischen Säuren, Benzoësäure, Toluylsäure, Cumminsäure zeigen gerade wie es bei den gesättigten Säuren der Fall ist, eine auffallend niedrige Anfangsgeschwindigkeit, im Vergleich mit den primären Säuren, Phenylessigsäure und Phenylproprionsäure.

Die Aetherification aller Säuren ist also, ungeachtet ihrer Zusammensetzung, vollkommen analog. Bei den 18 in dieser Hinsicht untersuchten Säuren, deren Structur bekannt ist, zeigte sich keine Ausnahme. Es kann somit die Geschwindigkeit der Aetherification zum Erkennen der Structur der Säuren dienen. Ich werde am Schlusse meiner Arbeit einen Leitfaden zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren nach den Vorgängen ihrer Aetherification geben.

St. Petersburg, den 15./27. Januar 1880.

---

45. N. Menschutkin: Ueber die Structur der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

Am Schlusse der vorigen Abhandlung wurde hervorgehoben, dass die Aetherificationserscheinungen zur Erforschung der Structur der Säuren dienen können. Von allen bislang untersuchten Säuren sind es zwei, nämlich die Sorbinsäure, sowie die Hydrosorbinsäure, deren Structur nicht mit Sicherheit bekannt ist. Die Anwendung der neuen Methode der Structurbestimmung giebt für die genannten Säuren ein unerwartetes Resultat.

Der kleinen Anfangsgeschwindigkeit (7.96 pCt.) wegen ist die Sorbinsäure eine tertiäre Säure. Demgemäss könnte man sie als Propylmethylencarbonsäure ansehen, $C_3H_7.C.C(CO_2H)$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Sorbinsäure zu Hydrosorbinsäure hydrogenisirt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification der letzteren (43.0 pCt.) charakterisirt sie als primäre Säure. Es haben sich somit bei der Reduction die beiden Wasserstoffatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom der Sorbinsäure angelagert. Um diesem Factum Rechnung zu tragen, muss man der Hydrosorbinsäure eine ihrer primären Natur entsprechende Formel geben. Nimmt man die neuerdings von Fittig vorgeschlagene Formel der Hydrosorbinsäure $CH_3.CH{=}CH.CH_2.CH_2(CO_2H)$ an, so sind deren Eigenschaften als primäre Säure, so wie ihre Beziehungen zu den gesättigten Säuren damit gut zu vereinigen. Die Beziehungen zur Sorbinsäure giebt aber diese Formel nicht wieder, und muss nach der herrschenden Theorie der chemischen Structur eine molekulare Umlagerung bei dem Uebergang der Sorbinsäure in Hydrosorbinsäure angenommen werden. Betrachten wir den letzteren Fall näher.

Die Reaction des Natriumamalgams auf die Sorbinsäure geht so leicht vor sich, dass sie schwerlich zu einer molekularen Umlagerung Anlass geben kann. Die Reductionen der Metacrylsäure zu Isobuttersäure, der Zimmtsäure zu Phenylproprionsäure, welche unter ähnlichen Bedingungen verlaufen, gehen vollkommen normal vor sich, und sind mir zur Zeit überhaupt keine Umlagerungen bekannt, die bei der Einwirkung von Natriumamalgam, also bei einem Natronsalze, statt hätten. Da nach den neuen Untersuchungen von Fittig die Hydrosorbinsäure wieder in Sorbinsäure zurückverwandelt werden kann, so ist man, falls man der Umlagerung zustimmt, genöthigt, bei diesem Processe gleichfalls das Stattfinden einer molekularen, der ersten entgegengesetzten Umlagerung anzunehmen. Es stehen somit der Deutung der Beziehungen der Sorbinsäure als molekulare Umlagerungen gewichtige Gründe entgegen.

Zur Erklärung des Uebergangs der tertiären Sorbinsäure in die primäre Hydrosorbinsäure drängt sich unwillkürlich die Annahme des zweiatomigen Kohlenstoffs in der Sorbinsäure auf.

Da ein solcher Schluss den jetzt herrschenden Ansichten entgegen ist, und, wenn richtig, zur Beurtheilung der Natur der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen nicht unwichtig werden wird, so wäre es wünschenswerth, ihn womöglich allseitig zu controliren. Obgleich bislang zwischen der Geschwindigkeit der Aetherification der Säuren und deren Structur keine einzige Ausnahme aufzuweisen ist, muss man in Anbetracht der Wichtigkeit der Sache auch auf anderem Wege die tertiäre Natur der Sorbinsäure zu beweisen suchen, vielleicht durch deren Synthese aus Propylmethylen und Kohlensäure nach

der Methode von Eltekoff und Lagermark. Es wäre ferner wichtig, die Reduction anderer ungesättigter Säuren zu verfolgen um vielleicht noch anderen Fällen der Anlagerung zweier Wasserstoffatome an das Kohlenstoffatom zu begegnen.

St. Petersburg, den 15./27. Januar 1880.

---

46. K. Kraut: Belladonnin.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

In einer Mittheilung über das Atropin, welche vor 12 Jahren in Liebig's Annalen [1]) erschienen ist, habe ich erwähnt, dass beim Behandeln von käuflichem Atropin mit kochendem Barytwasser Oeltropfen einer dem käuflichen Atropin beigemengten Base sichtbar werden, die beim Erkalten harzartig erstarren. Das Platindoppelsalz dieser Base wurde aus kochendem Wasser als hellgelber, feinschuppiger Niederschlag erhalten, aus dessen Analyse ich die impirische Formel $C_{18}NH_{25}O_4$ für die Base ableitete.

Bei einer Untersuchung des Belladonnins, welche ich im vergangenen Sommer begonnen habe, jedoch wegen der mit dem Umzuge des Laboratoriums in das Welfenschloss verbundenen Arbeiten zurückstellen musste, zeigte sich, dass dieselbe Base den Hauptbestandtheil des käuflichen Belladonnins bildet. Sie bleibt grösstentheils ungelöst, wenn man das Handelsprodukt mit Barytwasser kocht, während dabei in Lösung gehen: eine Säure von 107° Schmelzpunkt, anscheinend Atropasäure, und eine Base, deren Platindoppelsalz mit 28.22 pCt. Platin (Berechnet 28.43) die Eigenschaften des Tropinplatinchlorids zeigt. Käufliches Belladonnin scheint also ein Gemenge von jener durch Barytwasser nicht (oder erst bei sehr viel längerem Kochen) zersetzbaren Base, für welche ich den Namen Belladonnin beibehalte, und von Atropin zu sein.

Das Belladonninplatinchlorid hat mir neuerdings einen höheren Platingehalt als früher ergeben. Combinirt man diese Bestimmungen mit der früheren Elementaranalyse, so wird wahrscheinlich, dass das Belladonnin mit dem Atropin isomer ist.

	Atropinplatinchlorid.		Belladonninplatinchlorid.
34 C	408	41.19	40.87
2 N	28	2.83	—
48 H	48	4.84	4.98
6 O	96	9.69	—
6 Cl	212.7	21.46	—
Pt	198	19.99	20.94 u. 21.08
	990.7.		

[1]) Ann. Chem. Pharm. 148, 236; Jahresbericht 1868, 568.

Nach den mir heute durch No. 1 dieser Berichte zugehenden Mittheilungen Ladenburgs sind auch Hyoscyamin und Atropin isomer. Es entsteht somit die Frage, ob Belladonnin und Hyoscyamin verschiedene Basen oder ein und dieselbe sind, und werde ich bei Fortsetzung der Untersuchung des Belladonnins auch diese Frage zu entscheiden suchen.

Hannover, Laborat. der techn. Hochschule, 28. Januar 1880.

---

47. Josef Maria Eder: Ein neues chemisches Photometer mittelst Quecksilberoxalat zur Bestimmung der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und Beiträge zur Photochemie des Quecksilberchlorides.

[Vorgelegt der k. Akademie d. Wissenschaften zu Wien am 16. October 1879.]
(Eingegangen am 26. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurde von der Beobachtung ausgegangen, dass das Quecksilberchlorid im Sonnenlichte besonders leicht reducirt wird, sobald es mit organischen Substanzen gemengt ist. Diese gemischten Lösungen scheiden im Lichte Quecksilberchlorür theils in reinem, theils in unreinem Zustande aus. Von vielen organischen Substanzen (Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Seignettesalz, Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit, Tannin, Pyrogallussäure) wurde die Oxalsäure und noch mehr das Ammoniumoxalat, in wässeriger Lösung mit Quecksilberchlorid gemischt, als besonders lichtempfindlich erkannt; das ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist rein. — Die gemischten Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure werden am schnellsten im Lichte zersetzt, wenn sie möglichst viel Quecksilberchlorid enthalten und etwa so viel Oxalsäure als der Zersetzungsgleichung für den photochemischen Process

$$2HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2HCl$$

entspricht. Wird eine grössere Menge Oxalsäure als 1.6 pCt. zu 6.5 pCt. Quecksilberchlorid angewendet, so wird die Lichtwirkung nicht beschleunigt, bei weniger Oxalsäure aber sehr stark verlangsamt. Wird das Gemisch von Oxalsäure und Quecksilberchlorid dem Lichte ausgesetzt, so wird sie allmälig erschöpft und gegen das Licht immer weniger empfindlich. Diese Trägheit der Lösung tritt bald ein, lange bevor noch die Hälfte des vorhandenen Quecksilberchlorides verbraucht ist; die Zersetzung im Lichte wird rapid langsamer und bleibt schliesslich fast ganz stehen. Die Quecksilberlösung kann wochenlang am Lichte stehen ohne sich zu erschöpfen. Die Ursache der rasch wachsenden Trägheit der Lösung liegt nicht nur in der Abnahme der Concentration des Quecksilberchlorides, sondern hauptsächlich in dem

allmäligen Entstehen von freier Salzsäure, welche die Zersetzung ganz zu hemmen vermag. Die Zersetzung von Quecksilberchlorid-Oxalsäure ist zu unregelmässig, die photochemische Zersetzung nimmt bei der längeren Belichtung zu rasch ab, so dass auf die Verwendung des Gemisches zur Photometrie verzichtet wurde.

Quecksilberchloridlösung mit Tetraoxalaten (besonders Natriumtetraoxalat, welches am leichtesten löslich ist) zersetzt sich rascher, regelmässiger und vollkommener am Lichte, als das Gemisch mit Oxalsäure.

Am günstigsten verhält sich aber ein Gemisch von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat. Es ist viel lichtempfindlicher (20—100mal) als das Gemisch mit Oxalsäure oder Tetraoxalat. Die lichtempfindliche Lösung, mit welcher das Photometer gefüllt wird, besteht aus 2 Vol. einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1 l Wasser, gemischt mit 1 Vol. einer Lösung von 50 g Sublimat in 1 l Wasser. Dieses Gemisch enthält viel überschüssiges Oxalat, wodurch der Reaction ihre Regelmässigkeit so viel als möglich gesichert wird. Die Zersetzung der Lösung im Lichte geht glatt nach der Gleichung

$$2HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl$$

vor sich. Nur wenn viel überschüssiges Quecksilberchlorid vorhanden ist, tritt eine flüchtige organische Säure, wahrscheinlich Ameisensäure, in geringer Menge auf.

Das Gemisch lässt sich im Finstern unzersetzt aufbewahren und trübt sich bei 6stündigem Erhitzen auf 100° C. bei Lichtabschluss nur äusserst schwach, während im Sonnenlichte in einem Bruchtheile einer Minute schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Trübung und kurz darauf ein starker Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht.

Vor der Verwendung muss das Gemisch mit Quecksilberchlorür gesättigt werden, was man am besten dadurch erreicht, dass man es so lange dem Lichte aussetzt, bis das sich ausscheidende Quecksilberchlorür eine Trübung bewirkt; dann wird filtrirt.

Je verdünnter die Lösungen, desto schwächer die Lichtwirkung. Jedoch tritt diese allmälige Verzögerung der photochemischen Wirkung mit der allmäligen Erschöpfung der Lösung lange nicht so stark ein, wie bei dem Gemisch mit Oxalsäure. Sobald $\frac{1}{3}$ des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorides zersetzt sind, muss das Licht auf dieses Gemenge doppelt so lange wirken, als auf das frische Gemenge, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür auszuscheiden.

Dauert die Zersetzung der Quecksilberlösung im Lichte lange fort und ist nahezu schon alles Quecksilberchlorid der Lösung zu Chlorür reducirt, so beginnt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür im überschüssigen Ammoniumoxalat unter dem Einflusse des Lichtes zu schwärzen. Das Quecksilberchlorür wird durch Ammoniumoxalat im

Lichte partiell zu Metall reducirt. Enthält die Lösung aber etwas Quecksilberchlorid (über 0.1 pCt.), so tritt diese Reduction des Chlorüres zu Metall nicht ein, sondern es wird zuerst das in der Lösung befindliche Chlorid zu Chlorür reducirt.

In der Wärme verläuft die photochemische Zersetzung der Quecksilberlösung rascher als in der Kälte. Sie ist bei 50° C. etwa zweimal rascher als bei 0° C. und bei 100° C. sogar 20mal rascher.

Das in der Wärme ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist deutlich krystallisirt und zeigt mikroskopische, dem quadratischen System angehörige Tafeln, während in der Kälte sich undeutlich krystallinische Schüppchen bilden.

Um die Angaben des Photometers mit einander vergleichbar zu machen, muss der Einfluss der zunehmenden Verdünnung und wechselnden Temperatur auf die durch den photochemischen Zersetzungsprocess ausgeschiedene Quantität des Quecksilberchlorürs berücksichtigt werden. In der Originalabhandlung sind deshalb diesbezügliche Tabellen angegeben. Ohne die Correction mittelst dieser Tabellen würde das Resultat bei der Ausscheidung eines Grammes pro 100 ccm etwa um 20 pCt. falsch sein, mit der Correction wird die Differenz nur ± 1 pCt. betragen.

Bei der Untersuchung über die Wirksamkeit der einzelnen Spectralfarben auf das Gemisch ergab sich, dass Roth, Gelb und Gelbgrün ganz unwirksam sind, während die Hauptwirkung den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist. Es wurde gefunden, dass von 100 Theilen eines am Tageslichte ausgeschiedenen Quecksilberchlorürniederschlages etwa 90 Theile durch die Wirkung der ultravioletten Strahlen ausgeschieden wurden und nur 10 Theile auf die Rechnung des übrigen gesammten sichtbaren Spectrums zu setzen sind. Bei der photochemischen Zersetzung des Gemisches von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat im Tageslichte sind also hauptsächlich die ultravioletten Strahlen im Spiel. Das Tageslicht, welches durch das lichtempfindliche Gemisch hindurchgegangen ist, wirkt auf ein derartiges Gemisch nicht mehr ein; die wirksamen Strahlen werden also bei der Zersetzung verschluckt.

Der Apparat, in welchem die Quecksilberlösung zur Photometrie verwendet wird, ist ein lichtdichtes Becherglas, welches mit einem übergreifenden Deckel verschlossen ist, in dessen Mitte sich eine Oeffnung befindet, durch welche das Licht fällt. Als Maass der Lichtintensität wird angegeben, wieviel mg Quecksilberchlorür auf einem qcm der dem Lichte dargebotenen, horizontalen Oberfläche ausgeschieden werden.

48. Josef Maria Eder: Ueber die chemische Zusammensetzung des Pyroxylins und die Formel der Cellulose.

[Vorgelegt der k. Akad. der Wissenschaften zu Wien am 20. März 1879.]
(Eingegangen am 26. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotzdem seit der Entdeckung des Pyroxylins durch Schönbein mehr als dreissig Jahre verstrichen sind, ist die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Pyroxylinsorten noch immer nicht sichergestellt worden, und man hat sich über die Formel derselben noch nicht geeinigt; die Mittel zur Analyse des Pyroxylins wurden seitdem wesentlich verbessert und namentlich die Stickstoffbestimmung kann gegenwärtig mit grösserer Bequemlichkeit und Leichtigkeit ausgeführt werden als früher.

Wie sehr die Formeln differiren, welche verschiedene Chemiker dem Pyroxylin zuschrieben [1]), zeigt folgende Uebersicht:

Schönbein und Böttger	$C_9H_{19}N_4O_{18}$
Pelouze	$C_{23}H_{34}O_{17}(N_2O_5)_5$
Schmidt und Hecker	$C_{24}H_{39}O_{21}(NO_2)_{10}$
Peligot	$C_{12}H_{18}O_{12}(NO_2)_6$
v. Kerkhoff und Reuter	$C_{24}H_{26}O_{19}(NO_2)_{12}$
Porret und Teschenmacher	$C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4$ [2])
Gladestone; Pelouze u. Maurey; Champion und Pellet	$C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5$ [3])
Walter Crum, Gerhardt, Schrötter, Schneider, Redtenbacher, Abel	$C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6$ [4])
Hadow	$C_{16}H_{21}O_{15}(NO_2)_9$ [5]) / $C_{16}H_{22}O_{15}(NO_2)_8$ [6]) / $C_{16}H_{23}O_{15}(NO_2)_7$ [7])
Febling	$C_{12}H_{20}O_{14}(N_2O_5)_2$
Ransome	$C_{12}H_{16}O_{10}(N_2O_5)_2$
Béchamp	$C_{12}H_{17}O_{10}(NO_2)_3$ [8]) / $C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4$ [9]) / $C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5$ [10])

[1]) Ich rechnete hierbei die alten Aequivalentformeln in neue (O = 16) um. Die Literaturnachweise bis zum Jahre 1682 finden sich in Gmelin, Handbuch der Chemie, 7. Band, 1. Abth., 619, die übrigen habe ich im Texte angegeben.

[2]) Für Collodionpyroxylin.

[3]) Für die eigentliche, in Alkoholäther unlösliche Schiessbaumwolle; auch Wolfram stellte dieselbe Formel auf.

[4]) Für Schiessbaumwolle, differirt von der vorhergehenden um 1 Mol. NO_2.

[5]) Unlöslich in Alkoholäther und Eisessig.

[6]) Löslich in Alkoholäther und unlöslich in Eisessig.

[7]) Löslich in Alkoholäther und in Eisessig.

[8]) Durch Behandlung von Collodion mit Kaliumhydroxyd.

[9]) Durch Behandlung von Collodion mit Ammoniak.

[10]) Für Schiessbaumwolle (löslich in Alkoholäther oder nicht?).

Wolfram . . . . . $\begin{cases} C_{12}H_{18}O_{10}(NO_2)_2\ ^1) \\ C_{12}H_{17}O_{10}(NO_2)_3\ ^2) \\ C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4\ ^3) \\ C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5\ ^4) \end{cases}$

Einige der obigen Formeln sind ganz unwahrscheinlich: So die Formeln Fehling's und Ransome's, welche die Bildung eines zweiten, kohlenstoffhaltigen Produktes bei der Pyroxylindarstellung voraussetzen, die bekanntlich nicht vor sich geht. Auch die Analysen Domonte und Ménard's sind ungenau, denn wenn sie auch das grosse Verdienst haben nachgewiesen zu haben, dass die in Aetheralkohol unlösliche Schiessbaumwolle einen höheren Stickstoffgehalt hat, als die in diesem Lösungsmittel unlösliche, so kamen sie doch zu keiner brauchbaren Formel; ihre Analyse ergiebt mit sinkendem Stickstoffgehalte auch eine Abnahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs während diese in Wirklichkeit zunehmen. Sogar über die Formel des stickstoffreichsten Pyroxylins, welches noch am leichtesten rein herzustellen ist, sind die Ansichten getheilt. Es ist also nicht nur die Constitution, sondern auch die empirische Zusammensetzung des Pyroxylins zweifelhaft.

Sowohl die Schwierigkeit der Elementaranalyse als besonders die Verschiedenheit der je nach der Concentration der Säuren sich ändernden Zusammensetzung der Pyroxyline giebt hierzu Veranlassung.

Es muss festgehalten werden, dass alle diese verschiedenen Produkte sich durch einfache Substitution im Cellulosemolekül (sei es nun durch die Nitrogruppe oder den Kern der Salpetersäure) ableiten und der Kern der Cellulose hierbei nicht geändert wird. (Vergl. unten.) Die älteren Analysen von Peligot, Schönbein, Böttger Ransome, Porret und Teschenmacher, Kerkhof und Reuter weisen auf diese Substitution noch nicht deutlich hin.

Das Verdienst, das Pyroxylin zuerst als ein einfaches Salpetersäurederivat der Cellulose erkannt zu haben, gebührt Walter Crum[5]) neben Cottereau[6]) und Pelouze.

Im Jahre 1847 fanden schon Domonte und Ménard, dass die stickstoffärmeren Pyroxline in Alkoholather löslich sind; ihre Analysen sind jedoch nicht zuverlässlich. Genauere Angaben machte Hadow[7]), welcher jedoch keine sicheren analytischen Daten vorlegte, sondern die aus dem Pyroxylin durch Digeriren mit Kaliumsulfhydrat regenerirte

---

[1]) Durch Behandlung von Collodion mit Kali und Ammoniak.
[2]) Entsteht wie das Vorige. Ein Bestandtheil der Collodionwolle.
[3]) Ein Bestandtheil der Collodionwolle.
[4]) Eigentliche, in Alkoholäther unlösliche Schiessbaumwolle.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 41, 201; Ann. Pharm. 62, 283.
[6]) Compt. rend. 23, 1157. Kolbe, Handwörterl. der Chemie 1854, 6, 725.
[7]) Journ. f. prakt. Chem. 68, 51; 58, 15.

Cellose wog. Nach Hadow hat die Schiessbaumwolle die Formel des Cellulosehexanitrates, während er der in Alkoholäther löslichen Collodionwolle eine Formel giebt, welche meinem Cellulosepentanitrat entspricht.

Von höchstem Werthe sind die interessanten Arbeiten Béchamp's [1]) welcher beobachtete, dass dem in Alkoholäther gelösten Pyroxylin durch Ammoniak und Kalilauge Salpetersäure entzogen wird und stickstoffärmere Pyroxyline entstehen, was ihn veranlasste, das Pyroxylin als salpetersaure Nitrocellulose zu bezeichnen.

Durch die neuen Untersuchungen von Champion und Pellet [2]), nach welchem die lösliche Collodionwolle (russische Collodionwolle zu photographischen Zwecken), sowie die unlösliche Schiessbaumwolle dieselbe Formel $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ haben sollen, während Pyroxylinpapier sehr wenig Stickstoff enthalten soll $[C_{12}H_{18}O_6(NO_3)_2]$, wurde der Sachverhalt so verwickelt, dass sich die Frage über die Zusammensetzung des Proxyline nach den vorhandenen Angaben nicht lösen liess und neue, eingehendere Untersuchungen geboten schienen. Inzwischen erschien, nachdem ich meine Arbeiten grossentheils beendigt hatte, die Publication Guido Wolfram's [3]) über „die Nitroverbindungen der Cellulose", dessen Resultaten ich jedoch nur theilweise zustimme.

Die an vielen Orten angegebene Eintheilung der Pyroxyline in Trinitrocellulose oder Schiessbaumwolle, $C_6H_7O_5(NO_2)_3$, und Dinitrocellulose oder Collodionwolle, $C_6H_8O_5(NO_2)_2$, entbehrt jeder näheren Begründung. Eigenthümlich ist es, dass man in den allermeisten Handbüchern der Photographie — offenbar im Anschlusse an Hardwich [4]), dessen Ansichten nicht auf eigenen Untersuchungen beruhen, sondern sich auf Béchamp und Hadow zurückführen lassen — vier verschiedene Arten des Pyroxylins, darunter drei Collodionpyroxyline, unterscheidet, welche dem photographischen Collodion je nach dem Stickstoffgehalte verschiedene Eigenschaften ertheilen sollen. So richtig meine Untersuchungen diese Ansicht erscheinen lassen, so ist bis jetzt der Beweis hierfür noch nicht erbracht worden. Wolfram erst machte darüber genaue Angaben.

Das zahlreiche Untersuchungsmaterial, welches mir bei einer langwierigen Untersuchung über den Einfluss der Concentration, der Temperatur der Salpeterschwefelsäure und deren relatives Verhältniss auf die Eigenschaften des Pyroxylins resultirte, bot einen reichlichen Stoff zur Elementaranalyse der verschiedenen Nitrate der Cellulose.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 68, 51; 58, 15.
[2]) Compt. rend. 1876, 83, 707. Photogr. Corresp. 13, 269.
[3]) Dingler, Polytechn. Journ. 1878, 230, 45 ff.
[4]) Manual der photogr Chemie, deutsche Ausgabe 1868.

Die Analyse des Pyroxylins nahm ich auf folgende Weise vor: Das lufttrockene Pyroxylin wurde 5 bis 8 Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in welcher Zeit es ohne alle Zersetzung sein hygroskopisches Wasser verlor; längeres Trocknen bewirkte keinen Gewichtsverlust mehr. Auch durch mehrstündiges Trocknen bei 100° C. kann vollständig ausgewaschenes, säurefreies Pyroxylin ohne Zersetzung getrocknet werden; ich zog trotzdem die erste Art des Trocknens vor, weil schon ein sehr geringer Säuregehalt bei 100° C. im Pyroxylin das Auftreten von starken Dämpfen unter starker Säuerung bewirkte, und namentlich bei pulverförmig gefällten Pyroxylinen mitunter eine Bräunung eintrat und dann um 0.3 bis 0.5 pCt. Stickstoff weniger gefunden wurde. Durch 6 bis 8 stündiges Erhitzen des Pyroxylins auf 60° C. kann es ebenfalls ohne Zersetzung getrocknet werden.

Ich fand in der lufttrockenen Schiessbaumwolle oder Collodionwolle 1.3 bis 5.6 pCt. hygroskopisches Wasser.

Der Aschengehalt meiner Pyroxyline, welche aus ganz reiner, weisser, gebleichter und entfetteter Baumwolle hergestellt waren, betrug im Mittel 0.1 pCt. und stieg nie über 0.15 pCt. Ich bestimmte denselben durch mehrstündiges Digeriren des Pyroxylins mit mässig concentrirter Salpetersäure (etwa spec. Gew. 1.40) am Wasserbade im bedeckten Tiegel und successives Erhitzen bis zum Glühen.

Das zur Verbrennungsanalyse verwendete Glasrohr muss sehr lang sein, und dem entsprechend der Verbrennungsofen eine bedeutende Länge besitzen, damit die mitunter stossweise sich entwickelnden Gase eine genügend lange Schicht von Kupferoxyd und metallischem Kupfer (besser metallischem Silber) passiren müssen. Das zur Verbrennung abgewogene Pyroxylin muss mit Kupferoxyd stark vertheilt sein und darf nur sehr allmählig erhitzt werden. 0.2 bis 0.3 g Schiessbaumwolle können ganz gefahrlos verbrannt werden.

Die Stickstoffbestimmung wurde Anfangs nach der bekannten Dumas'schen Methode vorgenommen. Die analytischen Befunde differirten mir aber häufig um 0.5 pCt., ja sogar noch mehr, trotzdem ich sehr vorsichtig arbeitete. Die Dumas'sche Methode eignet sich sowohl in Bezug auf Genauigkeit als auf Bequemlichkeit weniger zu einer grösseren Reihe von Analysen, als die bequemere Methode von Champion und Pellet [1]), welche das Pyroxylin mit Eisenchlorür zerlegen und das entweichende Stickoxyd messen.

Ich ging bei der Stickstoffbestimmung im Pyroxylin in derselben Weise vor, wie ich es in meiner Abhandlung über die Bestimmung der Salpetersäure in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ [2]) beschrieben habe.

---

[1]) Compt. rend. 88, 707. Jahresber. d. reinen Chem. 1876. 156.
[2]) Compt. rend. 16, 267.

Ein etwa 150 ccm fassendes Kölbchen ist mittelst eines durchbohrten Kautschukstöpsels verschlossen, dessen Bohrung ein nach abwärts gebogenes Gasentbindungsrohr enthält. Diese Röhre ist in der Mitte entzweigeschnitten und wieder durch einen Kautschukschlauch verbunden; die Enden der Röhre stossen nicht aneinander und man kann daher dieselbe durch Zusammendrücken des Schlauches verschliessen. Das Kölbchen wird zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt, das getrocknete Pyroxylin (0.2 bis 0.3 g) eingetragen und so lange erhitzt, bis nur wenig Wasser im Kölbchen enthalten und die Luft durch den continuirlich ausströmenden Dampf vertrieben ist.

Während noch die Wasserdämpfe aus dem Rohre heftig entweichen, wird das Ende desselben in eine gesättigte Lösung von Eisenvitriol und Salzsäure [1]) getaucht und die Flamme unter dem Kölbchen entfernt, wodurch die Eisenlösung in das Kölbchen gesaugt wird. Das Aufsaugen der Eisenlösung wird durch das Zusammendrücken des Schlauches mit den Fingern geregelt, und nachdem etwa der dritte Theil des Kölbchens damit gefüllt ist, gänzlich unterbrochen. Schliesslich lässt man etwas reines Wasser eintreten, um den grössten Theil des Eisens in das Kölbchen zu spülen, wobei keine Luftblase eintreten darf. Jetzt beginnt man wieder zu erhitzen, und sammelt das entweichende Gas in einer mit starker Natronlauge gefüllten Messröhre (etwa 100 ccm fassend).

Das Gasvolumen wird auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt. Die Anzahl der ccm Stickoxydgas, multiplicirt mit 0.62693, giebt die Milligramme Stickstoff; multiplicirt mit 1.72659, die Milligramme Untersalpetersäure (NO_2).

Die Bestimmungen fallen sehr scharf aus und differiren nur um 0.1 bis 0.2 pCt., eine höchst befriedigende Genauigkeit. Die Operation ist rasch auszuführen; es können 4 bis 5 Analysen in einem Tage gemacht werden.

Bei dieser Methode wird das Pyroxylin eine Zeit lang mit Wasser gekocht, bevor das Stickoxyd durch das hinzutretende Eisensalz ausgeschieden wird. Eine Zersetzung während des Kochens tritt nicht ein; ich beobachtete keinerlei saure Zersetzungsprodukte, welche in diesem Falle hätten auftreten müssen.

Zur Zerlegung des Pyroxylins wende ich eine salzsaure Eisenvitriollösung an, welche ebenso gut wie die meistens benützte salzsaure Eisenchlorürlösung wirkt, aber näher zur Hand ist. Ein Zusatz von Schwefelsäure zu meiner Mischung war mit keinem Vortheil verbunden; er beschleunigte die Zersetzung nicht. Eine Mischung

---

[1]) Ich übergiesse den reinen Eisenvitriol mit wenig Wasser, füge dann concentrirte, reine Salzsäure dazu und sättige sie mit dem Eisensalze. Verdünnte salzsaure Eisenvitriollösungen zersetzen das Pyroxylin nur langsam.

von Schwefelsäure und Eisenvitriol erwies sich unbrauchbar; das Stickoxyd entweicht langsam und unvollständig.

Champion und Pellet kochen in einem ähnlichen Apparate das Pyroxylin mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, bis die Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, und lassen Salzsäure-Schwefelsäure eintreten. Ich ziehe das Kochen mit Wasser vor, weil hierbei die Möglichkeit einer Reduction des Pyroxylins ausgeschlossen ist.

Nicht alle Pyroxylinsorten werden von der sauren Eisenlösung gleich stark angegriffen. Collodionwollen werden viel rascher zerlegt als Collodionpapiere, flockig gefällte Collodionwolle langsamer als nicht gefällte, aber rascher als Collodionpapier; am raschesten ist die Zerlegung von pulverig gefälltem[1]) Pyroxylin beendigt.

Obschon die grosse Uebereinstimmung der analytischen Befunde bezüglich der erhaltenen Mengen von Stickoxyd die Genauigkeit der Methode voraussehen liessen, nahm ich dennoch einige vergleichende Stickstoffbestimmungen vor; einerseits maass ich das durch Eisenchlorür ausgeschiedene Stickoxyd, andererseits den elementaren Stickstoff nach Dumas.

Zum vergleichenden Versuche wählte ich Schering'sche Collodionwolle, welche völlig in Alkoholäther löslich ist.

Ich fand folgende Zahlen:

Mit Eisenchlorür	Nach Dumas Methode
11.39 pCt. N.	11.56 pCt. N.
11.41 - N.	11.94 - N.

Es entweicht also aller Stickstoff des Pyroxylins beim Behandeln mit Eisenchlorür als Stickoxyd. Die Resultate der beiden Versuchsreihen zeigen eine hinreichende Uebereinstimmung, um die Zulässigkeit der Methode mit Eisensalzen klar zu machen.

Die Zusammensetzung der Pyroxyline lässt sich am leichtesten durch den Gehalt an Stickstoff vergleichen. Eine jedesmal vollständig durchgeführte Elementaranalyse aller Bestandtheile ist überflüssig, weil die Unveränderlichkeit des Cellulosekernes bei den verschiedenen Nitrirungsprodukten ausser Zweifel gestellt ist. Den Beweis hierfür hatte ich sowohl durch die Analysen der stickstoffreichen und stickstoffarmen Pyroxyline (s. u.) erbracht, bei denen 1 Mol. HO immer durch 1 Mol. NO_3 substituirt wird, als auch durch die ganz analoge Reduction sämmtlicher Pyroxyline zu Cellulose nach der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat oder von Zinnoxydulnatron.

---

[1]) Collodion wird beim langsamen Giessen in Wasser grossflockig gefällt. Beim raschen Rühren des Wassers wird ein grosser Theil pulverig ausgeschieden. Schwefelsäure fällt aus Salpetersäurepyroxylinlösung pulveriges Pyroxylin, ebenso werden Aetzkalipyroxylinlösungen durch Essigsäure oder Cellulosedinitratcollodion durch Wasser gefällt.

Folgende Tabelle giebt den berechneten Stickstoffgehalt der verschiedenen von mir dargestellten und untersuchten Pyroxyline.

Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ . .	14.14 pCt. N.
Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ . .	12.75 - -
Cellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ . .	11.11 - -
Cellulosetrinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ . . .	9.15 - -
Cellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$ . . .	6.76 - -

Die Gründe, welche mich zu der Ansicht führten, dass das Pyroxylin ein Salpetersäurederivat der Cellulose und keine Nitroverbindung sei, sind folgende:

1. Alkalien entziehen dem Pyroxylin mit Leichtigkeit variable Mengen von Salpetersäure unter Bildung von Nitraten, welche aus der alkalischen Lösung leicht in grosser Menge krystallisirt erhalten werden können. Dass hierbei Nitrite entstehen, beweist noch nicht die Anwesenheit der Nitrogruppe (wie Wolfram annimmt), denn auch andere organische Salpetersäureäther, wie das sogenannte „Nitroglycerin", geben bei der Zersetzung mit Alkalien etwas salpetrigsaures Salz, ohne dass der Rückschluss auf das Vorhandensein der Nitrogruppe Geltung findet. Die secundäre Bildung von Nitriten aus Pyroxylin ist wohl möglich, um so mehr, als (namentlich bei Anwendung *concentrirter, wässeriger Aetzlaugen*) auch grosse Massen von organischen Zersetzungsprodukten entstehen. Verdünnte, alkoholische Aetzkalilauge bildet mit Collodion nur wenig Nitrit. Die quantitative Bestimmung von Salpetersäure und Salpetrigsäure in den alkalischen Zersetzungsprodukten ist ungemein schwierig und gelang mir vorläufig nicht. Die bekannte Methode mit Bleisuperoxyd liess mich im Stiche, weil durch die Mitwirkung der organischen Substanzen eine grosse Menge Blei, viel mehr als dem gesammten anwesenden Stickstoff entsprach, gelöst worden war.

2. Pyroxylin giebt schon in der Kälte so gut wie allen Stickstoff in der Form von Salpetersaure (gänzlich frei von Untersalpetersäure) ab. Die Salpetersäure wird bei diesem Processe einfach durch Schwefelsäure ersetzt, die entstehende Holzschwefelsäure enthält kein Nitroprodukt. Das Pyroxylin ist somit als Salpetersäureäther aufzufassen. [Gintl.[1])]

3. Gegen Eisenvitriol und Eisenchlorür verhält sich das Pyroxylin ganz analog den salpetersauren Salzen.

4. Ebenso verhält sich Pyroxylin beim Zerlegen mit Schwefelsäure über Quecksilber wie die salpetersauren Salze, indem es allen Stickstoff als Stickoxydgas entwickelt.

5. Reducirende Agentien, wie Kaliumsulfhydrat, Zinnoxydulnatron,

---

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissensch. 59, 809.

essigsaures Eisenoxydul, verwandeln das Pyroxylin in gewöhnliche Baumwolle.

Die Pyroxyline sind demnach als Nitrate der Cellulose aufzufassen, und nach dem Typus

$$C_{12}H_{20-n}O_{10-n}(O.NO_2)_n$$

zusammengesetzt.

Ich bemerke — dem Gange der Abhandlung vorgreifend — dass mit dem von mir geführten Nachweise der Existenz des eigentlichen Cellulosepentanitrates und Trinitrates die Annahme der Formel $C_6H_{10}O_5$ für die Cellulose nicht mehr statthaft erscheint, sondern dieselbe verdoppelt und Cellulose: $C_{12}H_{20}O_{10}$ geschrieben werden muss.

Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$. Eigentliche Schiessbaumwolle. — Die Existenz dieser Verbindung war zweifelhaft. Ein Theil der Chemiker fasste das salpetersäurereichste Pyroxylin als Pentanitrat auf [Pelouze und Maurey [1]), Champion und Pellet, Wolfram], der andere Theil als Hexanitrat [Walter Crum, Gerhardt, Schrötter, Schneider und Redtenbacher [2]), Abel [3])].

Ueber die Bildungsweise der Schiessbaumwolle herrscht kein Zweifel mehr; sie entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure (d = 1.5) und concentrirtem, reinen Schwefelsäurehydrat (66° B.) auf Cellulose. Man kann die Säure in verschiedenem Verhältnisse nehmen. Crum mischte 3 Vol. Salpetersäure (d = 1.517) und 1 Vol. Schwefelsäure (d = 1.84) und erhielt nahezu reines Hexanitrat. (An der Genauigkeit seiner Stickstoffbestimmung ist wegen der Verlässlichkeit der von ihm angewandten analytischen Methode nicht zu zweifeln.) V. Lenk und Abel wenden einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Auch meine Versuche führten mich zu demselben Resultate: Ich setze mindestens das doppelte Volumen Schwefelsäure der Salpetersäure zu und blieb bei folgendem Verfahren stehen.

Die Baumwolle wird bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten in ein auf etwa 10° abgekühltes Gemenge von 3 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure (d = 1.845) und 1 Vol. Salpetersäure (d = 1.5) getaucht; es wird nur soviel Wolle eingetragen, als sich bequem und vollständig in das Säuregemisch eintauchen lässt. Unter öfterem Umrühren und Kneten mit Glasstäben lässt man die Säuren durch 24 Stunden einwirken. Dann wird das Pyroxylin herausgenommen, ausgedrückt, in sehr viel Wasser geworfen und rasch

---

[1]) Compt. rend. 59, 863. Chem. Centralbl. 1865, 457; Dingler, Polytechn. Journ. 174, 209.

[2]) Jahrber. d. Chemie 1864, 798; Dingler, Polytechn. Journ. 174, 209.

[3]) Phil. Mag. [4] 32, 185. Journ. f. pract. Chemie 101, 488. — Diese Berichte IX, 1989; Jahresber. d. reinen Chemie 1876, 156.

unter Drücken gewaschen, bis sich der Ballen nicht mehr heiss anfühlt. Schliesslich wird es durch mehrere Tage in häufig gewechseltem Wasser, schliesslich in heissem Wasser gewaschen.

Es werden aus 100 Gewichtstheilen Baumwolle 175 bis 180 Gewichtstheile Pyroxylin erhalten. Eine geringe Menge organischer Substanz bleibt in der klaren Salpeterschwefelsäure gelöst; denn dieselbe entwickelt beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe und bräunt sich und enthält geringe Mengen von Oxalsäure, welche sich in der verdünnten, mit Bariumnitrat gefällten Säure nach dem Abstumpfen mit Ammoniak nachweisen lässt (durch Zusatz von Calciumchlorid).

Diese Schiessbaumwolle enthält immer noch in Aetheralkohol lösliche Pyroxyline von geringerem Salpetersäuregehalt, welche durch ein- bis zweitägige Digestion mit einem mehrmals gewechselten Gemenge von 3 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol (95°) zum grossen Theil entfernt werden können. Der Aetheralkohol lässt auf Zusatz einer grossen Menge Wasser das gelöste Pyroxylin flockig ausfallen (s. u.). Solche lösliche Pyroxyline fand ich in variablen Mengen von 1.2 bis 5.8 pCt. in der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Schiessbaumwolle vor[1]). Ein zu grosser Zusatz von Alkohol zum Aether bewirkt die unvollständigere Extraction der niedrigeren Cellulosenitrate; so zieht z. B. ein Gemenge von 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol schon sehr wenig lösliches aus, eine Erscheinung, welche in dem Verhalten der einzelnen Cellulosenitrate ihre Erklärung findet. Dem Cellulosehexanitrat ist nämlich mehr oder weniger Pentanitrat nebst Tetranitrat beigemengt, welche durch Aetheralkohol ausgezogen werden können. Eine mehrtägige Digestion ist zur Entfernung der löslichen Bestandtheile nothwendig.

Das derart gereinigte Cellulosehexanitrat enthält nach einstündigem Erhitzen auf 100° C. und folgendem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine Stickstoffmenge, welche mit der berechneten procentischen Zusammensetzung befriedigend stimmt. Ich beziehe die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in der Schiessbaumwolle, welche von anderen Chemikern vorgenommen wurden, in nachfolgende Tabelle ein, weil sie meinen Befund stützen und mich einer mehrfachen Analyse überhoben.

	I. Redtenbacher, Schrötter, Schneider	II. Pelouze und Maurey	III.	IV.	V.	VI.
			Von mir vorgenommene Analysen			
C	24.35	25.00	24.41	—	—	—
H	2.65	3.13	2.64	—	—	—
N	—	—	—	13.82	13.91	13.74.

[1]) Abel fand einmal den Gehalt an löslichem Pyroxylin von 1 bis 5 1.5 pCt. (Dingler, Polytechn. Journ. 185, 154, 157), und in käuflicher Schiessbaumwolle

Vergleicht man diese Zahlen mit der berechneten Zusammensetzung:

C	24.24
H	2.35
N	14.14,

so erscheint die beschriebene Verbindung wirklich als Cellulosehexanitrat und kann nicht mit Cellulosepentanitrat verwechselt werden.

Das nach obiger Methode dargestellte Cellulosehexanitrat hat die Structur der Baumwolle und zeichnet sich vor den anderen Pyroxylinen durch seine leichte Entzündlichkeit und seine Explosivität (wenn es auch durch Schlag und Stoss nur schwer zur Detonation zu bringen ist), seine Unlöslichkeit in Aether, absoluten Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Methylalkohol aus. Essigäther löst das Hexanitrat nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme, auch nach Zusatz von etwas Aether nicht; höchstens quillt die Faser etwas auf, ohne die Structur zu verlieren. Dagegen quillt es in Aceton stark auf und bildet eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmälig in eine Lösung übergeht.

Die Entzündungstemperatur liegt bei 160° bis 170° C.

Erst beim tagelangen Erhitzen des Hexanitrates auf 100° C. in einer lose verschlossenen Proberöhre konnte ich eine Gelbfärbung bemerken; zugleich war eine geringe Menge Salpetersäure und Untersalpetersäure entwichen. Ist das Hexanitrat schlecht gewaschen, enthält es nur eine Spur freier Säure, so reagirt es schon nach einstündigem Erhitzen stark sauer und riecht nach Untersalpetersäure. Die mit Aetheralkohol gewaschene Schiessbaumwolle zeigt diese Eigenschaft selten; ganz haltbar ist nur eine mit schwach alkalischem Waschwasser digerirte, dann mit reinem Wasser gewaschene Schiessbaumbaumwolle, welche auch nach jahrelangem Aufbewahren ihre neutrale Reaction behält.

Wird Cellulosehexanitrat mit einem der unten angeführten, verdünnten, warmen Gemenge von Salpetersäure behandelt (wie man sie zur Darstellung von Collodionwolle verwendet), so geht es in ein stickstoffärmeres, in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin über.

Bemerkenswerth ist es, dass ich mit Gemengen von Kalisalpeter und Schwefelsäure, die sich zur Collodionwollbereitung ganz gut eignen, unter keinen Umständen Cellulosehexanitrat erhielt. Derartige Gemenge zeigen immer die Neigung, Collodionpyroxyline (d. i. Pentranitrat und Tetranitrat) zu geben. Schwer erhält man damit in Alkoholäther unlösliche Pyroxyline, selbst bei Anwendung von ganz concentrirter Schwefelsäure. Es giebt wohl z. B. ein Gemenge von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 75 g trockenem Kalisalpeter bei 40°

---

stieg der Gehalt an löslichem Pyroxylin sogar bis 12 pCt. (Jahresber. der reinen Chemie 1876, 156.)

bis 45° C. ein in Aetheralkohol unlösliches Pyroxylin, welches aber nach der Extration mit Aetheralkohol dennoch keinen höheren Stickstoffgehalt als 12.94 pCt. enthielt; es scheint trotz der 24stündigen Digestion die Faser im Inneren nicht genügend verändert worden zu sein; in der That durchdringt das Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure nur schwer die Baumwolle. Gemenge von 100 ccm Schwefelsäure (66° B.) mit 100 g Kalisalpeter geben bei 60° bis 70° C. schon nach 6 bis 10 Minuten lösliche Collodionwollen, obschon das Gemisch gar kein Wasser enthält.

Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$. — Schon zu wiederholten Malen wurde diese Formel dem Pyroxylin beigelegt, aber irrthümlich. Man hielt die eigentliche Schiessbaumwolle für das Pentranitrat und leugnete die Existenz des Hexanitrates. Die Veranlassung zu dieser Ansicht mag einen zweifachen Grund haben; theils die Verunreinigung des in Alkoholäther unlöslichen Hexanitrates mit Collodionpyroxylin (Penta- und Tetranitrat), oder mangelhafte Nitrirung des Produktes, theils legte man der Gewichtszunahme der Cellulose beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure eine zu grosse Beweiskraft zu.[1]) Die „Pentanitrocellulose" soll nach diesen Ansichten in Aetheralkohol unlöslich sein.

Das eigentliche Cellulosepentanitrat, dessen Entstehen ich häufig beobachtete, hat andere Eigenschaften; es unterscheidet sich von dem Hexanitrat durch seine Löslichkeit in Aetheralkohol.

Cellulosepentanitrat entsteht immer beim Behandeln von Baumwolle mit stark concentrirten Säuregemischen und bei niedriger Temperatur; ein bedeutender Shhwefelsäurezusatz zur Salpetersäure (von mindestens gleichem Volumen) befördert die Entstehung der genannten Verbindung. Auf diese Weise entsteht das Pentranitrat niemals rein, sondern entweder mit Hexanitrat gemengt (dann waren die Säuren zu concentrirt; das Pyoroxylin ist dann partiell in Aetheralkohol unlöslich) oder mit Tetranitrat verunreinigt (dann ist das Pyroxylin mit zu verdünnten Säuren dargestellt und in Aetheralkohol völlig löslich). Bei meiner, mehrere hundert einzelne Eyperimente umfassenden Versuchsreihe über die Bildung der Nitrate der Cellulose (welche ich demnächst veröffentlichen werde), erhielt ich häufig pentranithaltige Cellulosen. Ich führe einige Fälle an:

1. Das nach obiger Vorschrift hergestellte Hexanitrat giebt an Aetheralkohol ein Pyroxylin ab, welches nach dem Fällen aus der ätheralkoholischen Lösung mit Wasser als leichte, weisse, flockige Masse erhalten wird. Es hatte den Stickstoffgehalt von 11.98 pCt.,

[1]) In der That entspricht diese Gewichtszunahme bei der Darstellung der Schiessbaumwolle eher der Formel des Pentranitrates als der des Hexanitrates; ich lege diesem Umstande wenig Werth bei, da die Säuren etwas auflösen und die elementare Zusammensetzung der Schiessbaumwolle den Ausschlag giebt.

war also ein Gemenge von Pentanitrat mit Tetranitrat und zwar ungefähr zu gleichen Theilen.

2. Ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure (d = 1.845) mit 1 Vol. Salpetersäure (d = 1.42) gab bei einer anfänglichen Einwirkungstemperatur von 63° C. und 15stündiger Einwirkung des dem allmähligen Erkalten überlassenen Gemenges ein Pyroxylin, welches

12.99 pCt. Stickstoff

enthielt, also als Cellulosepentanitrat anzusehen wäre. Beim Behandeln mit Aetheralkohol wurde aber ein Theil gelöst, und das Unlösliche hatte einen Gehalt von 13.86 pCt. Stickstoff, welcher dem des Hexanitrats nahekommt. Durch die blosse Analyse des Rohproduktes darf man sich also nicht verleiten lassen, einem Pyroxilin eine Formel zu geben. Hier lag offenbar ein Gemenge von Hexanitrat mit Penta-, ja vielleicht Tetranitrat vor.

3. Glücklicher war ich bei einer anderen Reihe von Pyroxylinen, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit möglichst concentrirten Säuren hergestellt waren, welche eben noch ein in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin gaben, und bei welchen schon eine geringe Vermehrung der Concentration der Säuren das Unlöslichwerden herbeiführte.

Beim Digeriren von Baumwolle mit einem auf gewöhnliche Lufttemperatur abgekühlten Gemische von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (d = 1.40) durch 1 bis 5 Stunden war das Pyroxylin in Aetheralkohol gänzlich löslich und hatte einen Stickstoffgehalt von

12.31 pCt. 12.42 pCt.

Oder beim zweitägigen Digeriren von gleichem Vol. concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (d = 1.42) bildet sich ein in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin von

12.35 pCt. 11.92 pCt. Stickstoffgehalt.

Andere Collodionwollen mit 11.6 bis 12.0 pCt. Stickstoff wurden häufig erhalten; alle gaben sehr leimartige Collodien. Der zu niedrige Stickstoffgehalt rührt offenbar von einem Gehalte an Cellulosetetranitrat her, welches sich unter nahezu denselben Verhältnissen wie das Pentanitrat bildet. Etwa beigemengtes Hexanitrat ist leicht durch Digestion mit Aetheralkohol zu entfernen, wie ich bei der Beschreibung des Hexanitrates zeigte. Sehr schwer ist dagegen die Entfernung des Tetranitrates, welche mir trotz vielfacher Versuche nicht vollständig gelang.

Am besten geschieht die Reinigung des Pentanitrates nach der folgenden Methode, welche auf der Unlöslichkeit des Pentanitrates in sehr ätherarmen Alkohol, in welchem das Tetra- und Trinitrat löslich sind, basirt. Ich begoss das sub 3 zu Beginn beschriebene Pyroxylin mit Aether, dem ich sehr wenig Alkohol (nur soviel, dass das Pyr-

oxylin sich zu lösen beginnt) zusetzte; nach einigen Tagen hatte sich eine dicke, gelatinöse Masse gebildet, welche träge floss (Hexanitrat war nicht vorhanden, weil nichts Faseriges ungelöst blieb). Diese Lösung goss ich in einen Ueberschuss von Alkohol von 93° Tr. (etwa das 8fache Vol.); es scheidet sich das Pentanitrat aus der Lösung in Form einer klaren Gallerte aus, welche nach ruhigem Stehen sich zu Boden setzt und erst beim Decantiren der Flüssigkeit sichtbar wird. Diese Masse sammelte ich auf einem Leinwandfilter, wusch mit Alkohol und legte das Filter sammt Inhalt in Wasser, um das Eintrocknen des Pentanitrates zu verhindern. Nach einigen Stunden lässt sich das Pyroxylin leicht als nicht mehr klebrige Masse entfernen; sie erscheint nach dem Trocknen gummös. Dass das Cellulosepentanitrat durch diese Operation wirklich gereinigt worden war, zeigt die Analyse. Ich fand

12.57 pCt. Stickstoff.

Diese Methode der Fällung gelingt nur, wenn die ätherische Lösung genügend concentrirt ist und das angewendete Pyroxylin nicht zu arm an Pentanitrat ist; denn auch das Pentanitrat ist nicht ganz unlöslich in starkem Alkohol und der Verlust ist immer gross. Zu schwacher Alkohol fällt auch das Tetranitrat, eignet sich also nicht zur Trennung.

Unvollständiger gelingt die Reinigung des Tetranitrats durch Auskochen mit absolutem Alkohol (welcher ein wenig Trinitrat entzieht) und Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisessig.

4) Sehr rein entsteht das Cellulosepentanitrat durch Auflösen von Pyroxylin in warmer Salpetersäure und Fällung der klaren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure. Die Beobachtung, dass Schiessbaumwolle sich zwischen 80 und 90° C. in concentrirter Salpetersäure löst und durch Vitriolöl in weissen, amorphen Flocken gefällt wird, machte schon de Vrij [1]), ohne dass er das Produkt untersucht hätte.

Ich löste gewöhnliche Collodionwolle (mit 11.3 pCt. N) bei 40 bis 60° C. in Salpetersäure ($d = 140$); es wurde so lange Pyroxylin eingetragen, bis die Lösung sich stark gelb zu färben begann, wozu eine etwa einstündige Digestion erforderlich war. Die trübe Lösung wurde zuerst auskühlen gelassen, dann in Eis gekühlt, weil sich sonst rothe Dämpfe bilden, welche, wenn sie einmal in erheblicher Menge auftreten, sich nicht mehr unterdrücken lassen, sondern bis zur Zerstörung des Pyroxylins andauern. Die durch Asbest filtrirte, salpetersaure Pyroxylinlösung wird weder durch Wasser noch durch Abstumpfen mit Soda gefällt [2]), wohl aber reichlich durch Zusatz des

[1]) Compt. rend. Bd. 24, S. 19. Gmelin, 7. Bd. 1. Abth., S. 628.

[2]) Nach de Vrij und Porret wird die salpetersaure Pyroxylinlösung durch Wasser gefällt. Dies tritt nur bei sehr starker Salpetersäure ein ($d = 1.45$) und

vierfachen Volumens von concentrirter Schwefelsäure ($d = 1.840$). Beide Flüssigkeiten waren zuvor in Eis gekühlt, ebenso das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde. Die trübe Flüssigkeit wurde nach einigen Minuten in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen, um die weitergehende zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure aufzuheben. Es schied sich viel flockiges Pyroxylin aus, welches durch Decantiren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und wiederholt mit Wasser, schliesslich einmal mit Alkohol gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde die lufttrockene Substanz in Aetheralkohol (worin sie sich leicht löst) aufgelöst und mit Wasser, welches die Lösung milchig trübt, gefällt. Die auf einem Filter gesammelte, pulverige Masse enthielt nach achttägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure

N 13.02 pCt. 12.84 pCt.

Es lag also das Cellulosepentanitrat vor, welches in Aetheralkohol leicht und vollständig löslich ist, also kein Hexanitrat enthalten kann. In reinem Aether ist es unlöslich, ebenso in reinem Alkohol, dagegen in Essigäther leicht löslich. Bei 100° C. ballt sich das weisse Pulver zusammen. Kalte Essigsäure löst es nur wenig. Kalilauge führt es in Cellulosedinitrat über. Die ätheralkoholische Lösung giebt beim Verdunsten auf einer Glasplatte eine durchsichtige Haut. Die Ausbeute beträgt 6 bis 10 pCt. vom Gewichte des angewendeten Pyroxylins. Die Analysen zeigen deutlich, dass die Zusammensetzung des ursprünglich angewendeten Pyroxylins durch das Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure sich geändert hat, dass nämlich der Stickstoffgehalt gestiegen ist. Das hauptsächlich Tetranitrat enthaltende Pyroxylin geht in Pentanitrat über. Auffallend ist die Erscheinung, dass auf diese Weise als salpetersäurereichste Verbindung das Pentanitrat entsteht, während Hexanitrat zu erwarten war, denn in dem genannten Gemische geht reine Baumwolle in Hexanitrat über.

Das nach den ersterwähnten Methoden erhaltene Pentanitrat (direct durch Nitriren von Baumwolle mit den entsprechenden Gemischen) hat die meisten Eigenschaften mit dem durch Fällen aus salpetersaurer Lösung erhaltenen gemeinsam. Die Löslichkeit in Aetheralkohol, in Essigäther, Unlöslichkeit in reinem Aether und reinem Alkohol. Dagegen zeigt die ätheralkoholische Lösung des ersteren eine ausgesprochen dickere, fast leimartige Consistenz, während die letztere dünnflüssig ist und sich auch mit ätherärmeren Gemischen als erstere herstellen lässt. Ob die gelatinöse Consistenz

---

auch diese Lösung büsst bei längerer Digestion bei 60° C. ihre Fällbarkeit durch Wasser ein. Mit Soda fiel mir nur wenig amorphe Collodionwolle aus.

von spurenweise mit aufgelöstem Hexanitrat herrührt, kann ich nicht entscheiden; es erscheint mir aber nicht unwahrscheinlich.

Die beschriebene Verbindung ist das wirkliche Cellulosepentanitrat, welches nicht als ein mit Hexanitrat verunreinigtes Tetranitrat betrachtet werden darf, weil die völlige Löslichkeit in Aetheralkohol gegen die Anwesenheit des in diesem Lösungsmittel unlöslichen Hexanitrats spricht.

Cellulosetetranitrat, $C_{19}H_{16}O_6(NO_3)_4$, und Cellulosetrinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$, bilden sich bei der Darstellung von Collodionwolle, immer nebeneinander, vorausgesetzt, dass die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm waren. Ich führe einige Beispiele an:

1) Das durch Behandeln von Baumwolle mit einem Gemenge von 1 Vol. Schwefelsäure ($d = 1.845$) und 1 Vol. Salpetersäure ($d = 1.38$) bei 65° C. durch 5 bis 10 Minuten entstehende Pyroxylin hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnete Zusammensetzung des Cellulosetetranitrates
C	28.10	—	—	28.57
H	3.22	—	—	3.17
N	—	11.41	11.51	11.11.

Die Zusammensetzung nähert sich also der des Tetranitrates; jedoch ist die Verbindung nicht ganz rein. Sie ist in Aether-Alkohol vollständig löslich.

2) Ein Gemenge von gleichen Vol. Schwefelsäure ($d = 1.845$) und Salpetersäure ($d = 1.40$) gab bei 80° C. durch 15 Minuten langes Behandeln von Baumwolle ein Pyroxilin von nachstehender procentischer Zusammensetzung:

	I.	II.
C	27.90	—
H	3.33	—
N	—	11.06.

Hieher gehört auch die Schering'sche Collodionwolle, welche die Zusammensetzung des Tetranitrates hat.

3) Ein Gemenge von 80 ccm Salpetersäure ($d = 1.38$ bis 1.39) und 100 ccm Schwefelsäure ($d = 1.845$) giebt bei 65 bis 70° C. ein kurzfaseriges Pyroxylin. Wendet man zu viel Baumwolle an, so wird sie zerstört. Einwirkung 5 bis 10 Minuten. Das Produkt enthält:

10.12 pCt. Stickstoff,

ist also ein Gemenge von Tetranitrat mit viel Trinitrat.

Die Trennung des Tetranitrates und Trinitrates gelang mir nicht, obschon sie in ihrem Verhalten eine merkliche Verschiedenheit zeigen.

Das Tetranitrat (richtiger gesagt, die an Tetranitrat reichen Collodionwollen) sind in reinem Aether und reinem Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), dagegen leicht löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol, Essigsäure und Aether. In kaltem Eisessig ist es kaum, in kochendem langsam löslich. Das Trinitrat (d. h. die an diesem reichen Gemische) werden von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmählig aufgelöst; ein grosser Aetherüberschuss fällt die concentrirte, alkoholätherische Lösung milchig. Es ist in Essigäther, Holzgeist, kochendem Eisessig leicht löslich.

Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht sowohl Tetranitrat wie Trinitrat in Penta- und Hexanitrat über. Kalilauge und Aetzammoniak verwandeln sie in Dinitrat; sie verhalten sich im Allgemeinen dem Hexanitrat analog.

Die beschriebene Verbindung muss das wirkliche Cellulosetrinitrat sein, und darf nicht etwa als ein Gemenge von Tetranitrat mit Dinitrat aufgefasst werden. Das Dinitrat hat nämlich die charakteristische Eigenschaft, aus der alkohol-ätherischen Lösung milchig trübe einzutrocknen und schon in ganz geringer Menge dem Tetranitrat beigemengt, die Collodionhaut trübe erscheinen zu lassen. Ist die aus irgend einem Pyroxylin erhaltene Collodionhaut (auf Glas) klar und blank, so kann Dinitrat — auch nicht in kleinen Mengen — vorhanden sein, wovon ich mich durch directe Versuche mit reinem Dinitrat überzeugte. Der sich der Zusammensetzung des Trinitrates nähernde Stickstoffgehalt kann also nicht einer Beimengung von Dinitrat zugeschrieben, sondern muss auf die Anwesenheit des Cellulosetrinitrates zurückgeführt werden. Die Annahme der Existenz dieser Verbindung halte ich also für begründet, wenn mir auch die Darstellung der reinen Substanz bis jetzt nicht gelang.

Cellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$, entsteht immer als letztes Produkt der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die anderen Cellusosenitrate, ausserdem bei der Einwirkung von sehr verdünnter und heisser Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose, wenn das Pyroxylin schon unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von rothen Dämpfen sich zu lösen beginnt.

Wird eine Lösung von Pyroxylin in Aetheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dasselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmälig in Trinitrat und schliesslich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgiebt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird, organische Säuren bildet und verharzt.

Diese Reaction kann in zweifacher Weise durchgeführt werden:

a) Das Collodion wird mit concentrirter, wässeriger Kalilauge geschüttelt; nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzt sich eine dunkle, theerartige, alkalische Flüssigkeit am Boden ab. Die ätheralkoholische Lösung enthält nichts durch Wasser Fällbares mehr. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure schwach angesäuert: Es scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, welchen ich durch Lösen in Alkoholäther reinigte und in Form eines gelblichweissen, leichten Pulvers erhielt. Es enthielt 7.05 pCt. Stickstoff.

Besser ist es, das Kali in alkoholischer Lösung dem Collodion zuzusetzen, nach etwa 1 Stunde das dünnflüssig gewordene Collodion mit wenig Wasser zu versetzen und aus dieser wässerigen alkalischen Lösung wie oben durch Essigsäure das Cellulosedinitrat auszuscheiden. Es bildet sich hierbei weniger von den theerigen Nebenprodukten.

b) Ich löste 2 bis 4 g Collodionwolle in 100 ccm Alkoholäther, setzte dem Collodion die doppelte bis 3 fache der zur Neutralisation aller Salpetersäure nöthigen Menge von alkoholischer Kalilauge zu und schütttelte. Das Collodion wurde sehr dünnflüssig und gelbbraun gefärbt. Nach 1 bis 2 Stunden wird mit Wasser stark verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure das freie Kali abgestumpft. Es sammelt sich an der Oberfläche ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und getrocknet zu einer durchscheinenden, gelblichen Masse (dem Kieselsäurehydrat ähnlich), eintrocknet. Ist bei dieser Operation kein genügender Ueberschuss von Kali vorhanden, so bildet sich ein Gemenge von Trinitrat und Dinitrat, welches bei meiner Analyse 8.49 pCt. Stickstoff enthielt (also aus etwa gleichen Theilen Tri- und Dinitrat bestand); das mit alkoholischer Kalilauge versetzte Collodion ist dann durch viel Wasser bedeutend fällbar (Ausscheidung von flockigem Pyroxylin), während nach der vollzogenen Umwandlung in Dinitrat Wasser nur sehr wenig auszufällen pflegt.

Die Analyse des zerriebenen und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Cellulosedinitrates ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C	34.78	35.82	—	—
H	4.34	4.60	—	—
N	6.76	—	6.89	7.05.

Als letztes Produkt der Einwirkung entsteht also Cellulosedinitrat, worin ich mit Wolfram übereinstimme, welcher ebenfalls die Angabe Béchamps, das Endprodukt der Einwirkung von Kali sei das Trinitrat, widerlegte.

Das Cellulosedinitrat ist je nach der Darstellung ein gelbliches Gummi oder ein flockiges Pulver. Es ist (wie alle gefällten Pyroxy-

line) nur schwer entzündlich und verpufft bei 175° C. Es ist in Alkoholäther, absolutem Alkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton leicht, sehr schwer in reinem Aether löslich. In ätheralkoholischer Kalilauge ist es löslich, ebenso in wässeriger Lauge (nach oben erwähnter Methode aus kalischem Collodion gefällt) und aus diesen Lösungen nur durch Säuren fällbar. Jedesmal wird ein grosser Theil des Dinitrates beim Lösen in Kalilauge zerstört und geht in eine braunschwarze, gummöse Masse über. Charakteristisch ist das Verhalten der ätheralkoholischen Lösung, welcher, auf einer Glasplatte verdunstet, eine opake, milchigtrübe, mürbe Collodionhaut hinterlässt; auch gutes Collodion erhält durch eine kleine Beimischung von Dinitrat dieselbe Eigenschaft.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Collodionwolle in etwas wasserhaltigem Alkoholäther allmälig das Cellulosedinitrat entsteht, hat Wolfram nachgewiesen.

Ich fand, dass festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat, mit Collodion geschüttelt, in einigen Tagen salpetersaures Kali und Cellulosedinitrat bildet, welches sich merkwürdiger Weise ebenfalls mit dem am Boden der Flasche befindlichem Kalium- oder Natriumcarbonat verbindet, so dass der Aetheralkohol kein Pyroxylin mehr enthält. Essigsäure fällt aus der wässerigen Potaschelösung flockiges Cellulosedinitrat von den erwähnten Eigenschaften.

Augenscheinlich existiren Verbindungen von Cellulosedinitrat mit Alkalien, welche in Aetheralkohol unlöslich, in Wasser löslich sind, und durch Säuren unter Fällung von Dinitrat zersetzt werden.

Ein Cellulosemononitrat erhielt ich niemals; auch bei fortgesetzter Einwirkung von Kalilauge wird das Dinitrat eher zerstört bevor sich ein Mononitrat bildet.

Ich habe im Vorhergehenden fünf Cellulosenitrate beschrieben und zwar:

Cellulosehexanitrat (in Aetheralkohol nicht löslich),
Cellulosepenta bis Dinitrat (in Aetheralkohol löslich).

Die erstgenannte Verbindung ist die eigentliche Schiessbaumwolle die letzteren geben mit Aetheralkohol Collodien, wesshalb ich für sie den allgemeinen Namen Collodionpyroxyline vorschlage.

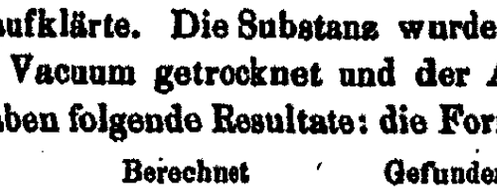
Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Hrn. Professor J. J. Pohl an der technischen Hochschule in Wien begonnen, und im chemischen Laboratorium der Oberrealschule in Troppau fortgeführt und beendigt.

49. Adolf Baeyer und O. R. Jackson: Ueber die Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 31. Januar 1880.)

Am Schlusse der Mittheilung über die Synthese von Aethylchinolin haben wir angegeben, dass das Orthoamidophenäthylmethylketon,



eine innere Condensation unter Bildung einer chinolinähnlichen Base erleidet und dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass ein Keton, in welchem die Carboxylgruppe an der zweiten Stelle der Seitenkette befindlich ist, ein entsprechendes Verhalten zeigen würde. Dies hat sich nun auch vollständig bestätigt.

Als Ausgangspunkt diente das Methylketon der Phenylessigsäure, welches nach Radziszewski [1]) leicht durch Erhitzen eines Gemenges von phenylessigsaurem und essigsaurem Kalk erhalten werden kann. Das bei dieser Operation resultirende Produkt wurde fractionirt und der bei 210—220° übergehende Theil sehr allmälig in mit Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende, ölige Nitroprodukt wurde darauf erst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron in der Kälte gewaschen und endlich ohne weitere Reinigung mit Ammoniak und Zinkstaub am Rückflusskühler etwa 2 Stunden bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Als nun ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde, destillirte bei abwärts geneigtem Kühler eine milchige Flüssigkeit von starkem Indolgeruch über, welche sich bald unter Abscheidung farbloser Blättchen und Nadeln aufklärte. Die Substanz wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet und der Analyse unterworfen. 0.210 g Substanz gaben folgende Resultate: die Formel C_9H_9N verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	82.44	81.95
H	6.87	7.03.

Der Körper ist also isomer mit Skatol, unterscheidet sich aber in vielen Beziehungen sowohl von dem Skatol als auch von dem Indol. Wir haben ihn daher in Anbetracht seiner Entstehungsweise Methylketol genannt.

Das Methylketol ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils in Form von Nadeln

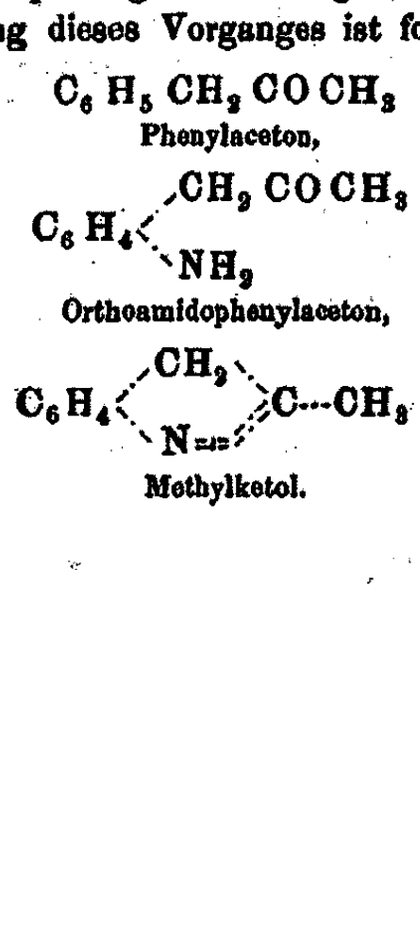
---

[1]) Diese Berichte III, 198.

oder Blättchen ab, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Skatol zeigen. Von dieser Substanz unterscheidet es sich indessen sofort durch den indolartigen Geruch, da das Skatol eigentlich keinen charakteristischen Geruch besitzt und nur, besonders beim Kochen mit Wasser, stechend riecht. Ferner färbt das Methylketol einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, genau so wie Indol, während Skatol diese Reaction nicht zeigt. Das Methylketol schmilzt bei 59°, bei stärkerem Erhitzen destillirt es ohne Zersetzung über. In kalter Salzsäure löst es sich leicht ohne Veränderung und giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, wodurch es sich sowohl vom Indol als vom Skatol unterscheidet, bei denen die basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt sind. Die wässerige, mit Pikrinsäure versetzte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure sehr feine, gelbrothe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ab, ebenso wie dies Indol und Skatol thun. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt eine Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit roth färbt, ein Verhalten, welches ebenfalls auch dem Indol und Skatol zukommt. Auf Zusatz einer Spur von Bromwasser oder einer angesäuerten Lösung von Chlorkalk tritt eine augenblicklich wieder verschwindende, blaue Färbung ein. Salpetrige Säure färbt die angesäuerte Lösung gelb.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten des Methylketols geht deutlich hervor, dass dasselbe zwar in dieselbe Klasse von Substanzen gehört, wie das Indol und das Skatol, dass es aber kein Skatol ist. Es bleibt nun übrig zu untersuchen, ob es ein Homologes des Indols ist, oder ein Methylderivat einer noch unbekannten, dem Indol isomeren Base.

Da die Ausbeute an Methylketol etwa 10 pCt. des angewendeten Ketons beträgt, so ist es der Analogie nach wahrscheinlich, dass bei der Nitrirung die Nitrogruppe auch nur in diesem Verhältniss in die Orthostellung tritt. Bei der Reduction des Orthonitroketons tritt dann sofort unter Wasserabspaltung die Bildung des Methylketols ein. Die einfachste Formulirung dieses Vorganges ist folgende:



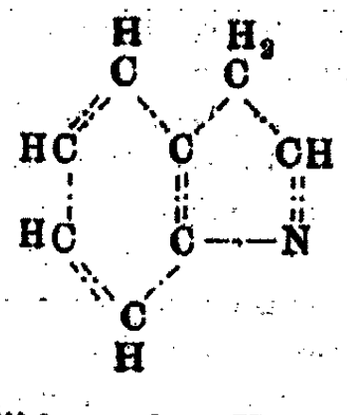
$C_6H_5CH_2COCH_3$

Phenylaceton,

Orthoamidophenylaceton,

Methylketol.

Hiernach würde das Methylketol das Homologe des Ketols sein, einer Base von folgender Constitution:



Die im Gange befindliche, weitere Untersuchung des Methylketols wird hoffentlich bald die Constitution dieser Substanz feststellen und dadurch auch neues Material für die Discussion der Formeln des Indols und des Skatols liefern.

---

50. E. Salkowski und H. Salkowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des Eiweiss.

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. E. Salkowski.)

1) Ueber das Vorkommen von aromatischen Oxysäuren unter den Fäulnissprodukten des Eiweiss.

In unserer letzten Mittheilung [1]) über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand ist unter den Produkten der Fäulniss der Hornsubstanz eine aromatische Säure $C_8H_8O_3$ erwähnt worden, welche sich später [2]) als Paraoxyphenylessigsäure erwiesen hat. Indem wir die Methode, welche zur Auffindung dieser Säure geführt hatte, seitdem bei allen späteren (stets ohne Zusatz von Pankreas angestellten) Fäulnissversuchen mit Fleisch und Serumalbumin angewendet haben, ist es uns in allen Fällen gelungen, aromatische Oxysäuren in meist erheblicher Menge unter den Fäulnisspodukten nachzuweisen. Diese Methode besteht einfach darin, dass das auf dem früher beschriebenen Wege erhaltene Gemisch von niederen Fettsäuren und aromatischen Säuren nicht für sich, sondern zunächst im Strome von überhitztem Wasserdampf destillirt wird. Hierdurch werden die Fettsäuren aus der Reihe der Essigsäure und die aromatischen Säuren aus der Reihe der Benzoësäure verflüchtigt, während die aromatischen Oxysäuren (nebst etwa vorhandener Bernsteinsäure) im Rückstande bleiben. Zur vollständigen Vertreibung der flüchtigen Säuren ist bei Anwendung von 2 Kilo Fleisch eine etwa 24 stündige Destillation er-

[1]) Diese Berichte XII, 648.
[2]) Ebendaselbst 1488.

forderlich. Die rückständige wässerige Lösung wird mit Aether behandelt, welcher die Oxysäuren aufnimmt, während etwaige Bernsteinsäure zum grössten Theil in der Lösung bleibt und durch Concentration derselben gewonnen wird.

Wir haben auf diesem Wege aus Serumalbumin Paraoxyphenylessigsäure, aus Fleisch Paraoxyphenylpropionsäure (Hydroparacumarsäure) erhalten. In diesem Befunde erblicken wir einerseits eine weitere Bestätigung der von O. Nasse [1]) aufgestellten These über das Vorkommen einer monohydroxylirten aromatischen Gruppe im Eiweiss (welche übrigens schon durch die Phenolbildung erwiesen war), andererseits der von E. Baumann [2]) auf Grund seiner Beobachtung der Bildung von Hydroparacumarsäure bei der Fäulniss des Tyrosins geäusserten Vermuthung, dass die „bei der Eiweissfäulniss nach einem Tage gebildete Säure“ Hydroparacumarsäure sei. Man darf wohl das bei der Fäulniss zuerst gebildete Tyrosin geradezu als die Quelle der letzteren Säure ansprechen.

Das Serumalbumin (käufliches Produkt) verhielt sich verschieden, je nachdem bei Anstellung des Versuches die Luft abgesperrt war (durch einen Wasserverschluss) oder freien Zutritt hatte. Aus je 150 g wurde im ersteren Falle (bei 39 tägiger Dauer der Fäulniss) über ein 1 g Oxyphenylessigsäure, im letzteren Falle keine Spur dieser Säure gewonnen. Im entgegengesetzten Sinne schwankte die Quantität des gleichzeitig auftretenden Phenols (bezw. Kresols), von welchem entsprechend 0.271 g und 1.368 g erhalten wurden, so dass wohl an eine Spaltung der Oxysäure in der alkalischen Lösung bei Luftzutritt gedacht werden darf. Die Säure wurde aus wässriger Lösung in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen, anscheinend des rhombischen Systems erhalten. Sie schmolz bei 148°. Das wasserfreie Bleisalz enthielt 40.51 pCt. Pb (ber. 40.67 pCt.). Neben demselben wurde auch das wasserhaltige Bleisalz in den charakteristischen Zwillingskrystallen beobachtet.

Das Fleisch lieferte in zahlreichen Versuchen regelmässig Hydroparacumarsäure in wechselnder Menge. Die grösste Ausbeute wurde in einem bei Luftabschluss angestellten Versuch erhalten, nämlich auf 2 Kilo Fleisch (= ungefähr 400 g trockenem Eiweiss) berechnet 5.3 g. In Uebereinstimmung mit dem oben erwähnten Versuch bei Luftabschluss war auch hier die Phenolmenge sehr gering = 0.252 g. Derselbe Antagonismus zwischen der Quantität der Säure und des Phenols zeigt sich auch in den bei Luftzutritt angestellten Versuchen und zwar steigt im Allgemeinen mit der Dauer der Fäulniss die Menge des

---

[1]) Sitzungsber. d. naturf. Gesellsch. zu Halle, 8. März 1879.
[2]) Diese Berichte XII, 1450.

Phenols, während die der Oxysäure abnimmt. Folgende Zahlen mögen dieses belegen:

Versuchsnummer	Dauer der Fäulniss	Phenol resp. Kresol	Hydroparacumarsäure
25	2 Tage	0.52 g	3.1 g
23	9 -	1.967 g	3.7 -
26	70 -	4.024 -	0.56 - [1]).

Alle Versuche sind mit 2 Kilo Fleisch unter möglichst gleichmässigen Bedingungen angestellt. Dass in dem Versuch 25 die Quantität der Oxysäure etwas geringer ist, wie in 26, hat wohl darin seinen Grund, dass nach 48stündiger Fäulniss ein grosser Theil des Eiweiss noch nicht zersetzt ist. Wir bemerken noch, dass das Phenol resp. Kresol stets als solches isolirt und gewogen ist, die Hydroparacumarsäure in noch nicht ganz reinem Zustande, die Zahlen sind daher nur annähernde. Von der vollständigen Reinigung vor der Wägung glaubten wir absehen zu sollen, da sie unvermeidlich mit grossem Verlust verbunden ist. Man darf aus den angeführten Resultaten wohl schliessen, dass auch die Hydroparacumarsäure im Verlauf der Fäulniss allmälig gespalten wird.

Constatirt wurde die Säure durch die Analyse, welche ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	65.00	65.06
H	6.15	6.02

durch die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt (125—126°). Auch diese Säure bildete unter Umständen grosse, derbe Krystalle. Das Silbersalz, ein unlöslicher, amorpher, am Lichte sich dunkel färbender Niederschlag, enthielt 39.42 pCt. Ag (berechnet 39.56 pCt.).

2) Ueber eine skatolbildende Substanz.

Schon lange ist uns die Inconstanz im Auftreten des Skatols bei der Fäulniss aufgefallen. Während mitunter neben reichlichen Mengen von Indol auch eben solche von Skatol erhalten werden, findet man in andern Fällen nur Spuren des letzteren oder auch gar keines. Ein derartiger Fall ist schon früher erwähnt (a. a. O.); damals erhielten wir in zwei Versuchen mit je 2 Kilo Fleisch so gut wie kein Skatol. Mit diesem Befunde stimmen auch die Angaben der früheren Beobachter überein. Nencki und Brieger[2]) erhielten in den bei Brutwärme (37—40°) angestellten Fäulnissversuchen trotz vielfacher Variirung des Ausgangsmaterials niemals Skatol, auf dessen etwaige Bildung besonders geachtet wurde, sondern ausschliesslich Indol. Nachdem wir dann zuerst grössere Mengen (circa 1 Promille des Eiweiss) Skatol auch bei kurzdauernder Fäulniss erhalten hatten, fand

[1]) Noch stark verunreinigt.
[2]) Journ. f. pract. Chem. N. F. XVII, 124—138.

auch Brieger[1]) dasselbe bei der Fäulniss von Serumalbumin neben Indol, ohne dass seine Versuchsbedingungen eine wesentliche Abweichung von den früher eingehaltenen erkennen lassen.

Bei weiterer gemeinsamer Verarbeitung der aus den beiden erwähnten Versuchen resultirenden Produkte sind wir nun dem Skatol an einer ganz anderen Stelle, nämlich bei den Säuren, begegnet und zwar einer so grossen Quantität (0.96 g), wie sie bisher bei keinem früheren Versuche gewonnen war. Das dort erhaltene Säuregemisch war nach Abscheidung der höheren Fettsäuren anhaltend mit Wasserdampf destillirt, der Destillationsrückstand mit Aether ausgezogen und der Verdampfungerückstand des Aethers, welcher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, der trockenen Destillation unterworfen worden. Da hierbei die Temperatur sehr bald über den Siedepunkt der Phenylpropionsäure stieg, so wurde die Destillation unterbrochen und Destillat wie Rückstand (welche bei der Operation einen früher nicht bemerkbaren, starken fäcalen Geruch angenommen hatten) mit ammoniakhaltigem Wasser behandelt. Hierbei schieden sich aus dem Destillat sogleich weisse Blättchen mit allen Eigenschaften des Skatols ab und eine noch mit grösserer Menge desselben, durch ein dunkles Oel verunreinigt, aus dem Destillationsrückstand. Durch wiederholtes Destilliren der ammoniakalischen Lösung unter öfters erneuertem Wasserzusatz wurde alles Skatol verflüchtigt; in Aether aufgenommen und durch Verdunsten desselben abgeschieden, hatte es das oben angegebene Gewicht und den Schmelzpunkt 91°[2]).

Diese Beobachtung musste auf den Gedanken führen, dass in dem besprochenen Falle eine Substanz gebildet war, welche sich im Allgemeinen wie eine Säure verhielt und erst beim Erhitzen Skatol abspaltete, und dass eben diese Bindungsform des Skatols die Ursache gewesen war, weshalb es in freiem Zustande nicht aufgefunden werden konnte. In der That ist es uns später in allen Fällen, und zwar sowohl bei den Versuchen mit Albumin wie mit Fleisch, gelungen, eine derartige skatolbildende Substanz als Begleiter der Oxysäuren aufzufinden und sie entweder als solche abzuscheiden (freilich immer nur in sehr geringer Menge) oder doch ihre Anwesenheit in den Oxysäuren nachzuweisen. Letzteres geschieht, indem man eine kleine Probe der Oxysäure in einem Röhrchen destillirt, dann Destillat und Rückstand sammt dem zerschnittenen Glasröhrchen in ein kleines Kölbchen bringt, welches etwas verdünnte Natronlauge ent-

---

[1]) *Diese Berichte* XII, 1986.

[2]) Die ammoniakalische Lösung enthielt wesentlich Phenylessigsäure, daneben etwas Phenylpropionsäure. Die Destillation mit Wasserdampf war also nicht hinreichend lange fortgesetzt. Oxysäuren konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, sie waren wohl durch die trockene Destillation zersetzt, vielleicht auch von Anbeginn nur in geringer Menge vorhanden.

hält und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht Skatol in Substanz über oder es bleibt bei sehr kleinen Mengen in dem Destillat gelöst und lässt sich dann durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure nachweisen.

Wie erwähnt, haben wir zu wiederholten Malen die skatologene Substanz in kleiner Menge zu isoliren vermocht. Sie scheidet sich neben und mit den Oxysäuren aus der wässerigen Lösung in kleinen weissen Körnchen und Warzen aus, welche etwas schwerer als die Oxysäuren in Wasser löslich sind. Die Körnchen enthalten Stickstoff. Sie schmelzen bei 161° unter Gasentwicklung und Bildung eines Destillates: das Gas ist Kohlensäure, das Destillat Skatol. Da wir bisher einen befriedigenden Weg zur Trennung dieses Körpers von den Oxysäuren nicht aufzufinden vermochten und daher bei der Untersuchung auf die spontan ausgeschiedenen sehr geringen Quantitäten beschränkt waren, so konnte noch nicht durch die Analyse festgestellt werden, ob hier etwa eine Skatolcarbonsäure vorliegt.

Das Vorhandensein der skatologenen Substanz unter den Fäulnissprodukten darf übrigens nicht als der einzige Grund für das häufig vollständige oder fast vollständige Fehlen des freien Skatols angesehen werden, weil die Menge dieser Substanz meistens nur sehr gering ist und wohl nur ganz ausnahmsweise die Höhe erreicht, welche sie in dem oben ausführlich beschriebenen Versuche zur Bildung von 0.96 g Skatol nothwendig haben musste. Vielmehr scheint es, als ob das Mengenverhältniss zwischen Skatol (resp. dessen Muttersubstanz) und Indol eben solchen Schwankungen unterworfen ist, wie das Verhältniss zwischen den übrigen, der aromatischen Reihe angehörenden Fäulnissprodukten. Die vielfach constatirte Zunahme des Indols in den ersten Tagen der Fäulniss legt den Gedanken nahe, dass auch das Indol sich nicht direct aus dem Eiweiss abspaltet, sondern in Form einer sehr nahestehenden Muttersubstanz, welche im Verlauf der Fäulniss allmälig gespalten wird. Wir werden hierauf in künftigen Untersuchungen unser Augenmerk richten.

Berlin, Chem. Laboratorium des pathologischen Instituts.
Münster i. W., Chem. Laboratorium der Akademie.

Correspondenzen.

51. A. Kopp, aus Paris, den 25. December 1879.

Comptes rendus No. 21.
(24. November 1879.)

Ueber die Bildungswärme des Ammoniaks von Hrn. Berthelot. Es lagen zwei Bestimmungen vor, welche aber nicht

übereinstimmen. Ausserdem wurde noch das indirecte Verfahren nach folgender Gleichung ausgeführt.

$$4NH_3 \text{ (verd.)} + 3Cl \text{ (Gas)} = N \text{ (Gas)} + 3NH_3 . HCl \text{ (verd.)}.$$

Die HH. Favre und Silbermann haben folgende Zahlen, auf 14 g Stickstoff bezogen, gefunden:

$$N + H_3 = NH_3 \text{ (Gas)} \ldots + 22.73,$$
$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ (gelöst)} - \ldots + 31.47;$$

Hr. Thomsen hat dagegen andere Zahlen erhalten:

$$N + H_3 = NH_3 \text{ (Gas)} \ldots + 26.71,$$
$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ gelöst} \ldots + 35.15.$$

Hr. Berthelot zeigt nun, dass die Einwirkung von Chlor oder von unterbromigsauren Salzen auf Ammoniak *nicht* zur Bestimmung der Bildungswärme dieses Körpers benutzt werden kann, dass dagegen die Verbrennung dieses Gases von Sauerstoff ein leichtes Mittel für diesen Zweck an die Hand giebt.

$$2NH_3 + O_3 = 2N + 3H_2O.$$
$$N + H_3 + \text{Wasser} = NH_3 \text{ (verdünnt) entwickelt} \ldots + 21^c,$$
$$N + H_3 = NH_3 \text{ (Gas) entwickelt} + 103.5 - 91.3 = + 12.2^c.$$

Ueber das krystallisirte Chlorophyll von Hrn. Trécul. Der Verfasser erinnert daran, dass er im Jahre 1865 (Comptes rendus 61, 435) bei mikroskopischen Untersuchungen grüne Krystalle, welche vollständig in Alkohol und Aether löslich waren, beobachtet hatte. Wird von *Lactuca altissima* die Rinde durch Maceration entfernt, so enthalten die Zellen prachtvolle, grüne Nadeln neben Chlorophyllkörnern, und man sieht, wie die Körner in Krystalle übergehen.

Die HH. Schloesing und Müntz haben gezeigt, dass die Nitrification als eine Gährung zu betrachten ist, welche jedoch nur durch einen besonderen Organismus hervorgerufen wird. Nach dem Erhitzen des Schleusewassers auf 110° bleibt dasselbe einige Zeit unverändert, sobald keine Sporen aus der Luft hinzutreten können, wird ihm aber etwas Ackererde beigemischt und leitet man einen Luftstrom hindurch, so bilden sich nach wenigen Tagen Nitrate. Man bemerkt dann in der Flüssigkeit neben Infusorien längliche Gebilde von verschiedener Grösse, welche den glänzenden Körperchen, die Hr. Pasteur als die Sporen der Bacterien betrachtet, sehr ähnlich sind. Sie vermehren sich durch Knospenbildung und man sieht sie häufiger in Form zweier länglichen oder runden Zellen aneinander gereiht. Beim Erhitzen auf 100° werden sie schon nach wenigen Minuten getödtet. Der Organismus gedeiht nur in einem feuchten Medium und wird, wenn dieses reich an organischen Substanzen ist, durch die sich rasch vermehrenden Mucorarten getödtet, so dass die Salpeterbildung aufhört. Er ist sehr verbreitet und gedeiht am besten in vegetabilischer Erde.

Hr. Hammerl bestimmte die specifische Wärme concentrirter Salzsäurelösungen.

Ueber eine neue Methode Nickel und Kobalt von einander zu trennen, von Hrn. Deville. Wird einer wässerigen Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kobalt ein Ueberschuss eines Gemisches einer kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz mit einer solchen von doppeltkohlensaurem Ammonium zugesetzt, so bildet sich in der Flüssigkeit ein blauer Niederschlag. Beim langsamen Erwärmen entweicht darauf die Kohlensäure, und sobald Ammoniakgeruch wahrzunehmen ist, hört man mit dem Erhitzen auf und setzt noch 2—3 ccm Ammoniak hinzu. Der Niederschlag löst sich dann grösstentheils wieder auf und man braucht nur noch auf 100° zu erhitzen, um einen rothvioletten Niederschlag zu erhalten, der sich leicht absetzt, bei 110° Ammoniak verliert, und bei Rothglühtt in Pyrophosphat übergeht. Eine Lösung von dem entsprechenden Nickelsalze giebt bei gleicher Behandlung eine blaue, sich beim Erwärmen nicht verändernde Flüssigkeit.

Zur quantitativen Trennung werden folgende Reagentien benutzt. Man setzt eine Lösung von 30 g Phosphorsalz in 250 g Wasser zu einer solchen von 30 g verwitterten kohlensauren Ammoniak in 30 g Wasser und übersättigt mit Kohlensäure bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

Die beiden Oxyde von Nickel und Kobalt werden von den anderen Metallen durch die gewöhnlichen Methoden getrennt und nach der Reduction im Wasserstoffstrom gewogen. Hierauf löst man sie in Salpetersäure auf und verdampft die saure Lösung im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in 50 g Wasser aufgenommen und mit einem Ueberschuss der Phosphorsalzlösung versetzt. Der so erhaltene Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, auf einem Filter bei 100° getrocknet und dann gewogen oder geglüht. 100 Theile des geglühten Rückstandes enthalten 40.4 pCt. Kobalt. Im Filtrat kann das Nickel durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Schwefel geglüht und das Metall als Sulfid bestimmt werden.

Ueber eine modificirte Methode, die Kalisalze des Handels zu analysiren von HH. Corenwinder und Contamine. Die Lösung des Salzes wird mit Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade mit einer genügenden Menge Platinchlorid eingedampft. Das Kaliumchloroplatinat wird mit Alkohol von 95 pCt. dem Aether beigemischt, ist digerirt, und mit derselben Flüssigkeit gewaschen, dann in Wasser aufgelöst und in eine kochende Lösung von ameisensaurem Kalium langsam eingegossen. Das Platin wird auf diese Weise ausgefällt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Diese Methode hat den Vortheil, dass man die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure nicht vorher entfernen muss.

Comptes rendus No. 22.

(1. December 1879.)

Ueber einige Eigenschaften der Glucose von Hrn. Peligot. Der Traubenzucker verbindet sich mit Kalk, und diese Verbindung verwandelt sich leicht weiter. Wasser, welches 15—20 pCt. Glucose enthält, löst eine beträchtliche Menge gelöschten Kalk auf, und zeigt die Flüssigkeit zuerst stark alkalische Reaction, die jedoch nach und nach verschwindet. Die Lösung bräunt sich dabei mehr und mehr unter Bildung eines öfter krystallinischen Niederschlages, der dunkel gefärbt ist und sich reichlicher beim Erhitzen bildet, wobei die Flüssigkeit fast neutral wird.

Die Glucose bildete unter diesen Verhältnissen glucinsauren Kalk, von dem ein Theil in Lösung bleibt und durch basisches Bleiacetat gefällt wird, während der andere als wenig lösliches, dreibasisches glucinsaures Salz niedergeschlagen wird; daneben bildet sich rasch eine schön krystallisirte Substanz, welche sich lange der Untersuchung entzogen hatte. Hr. Peligot beobachtete in einer Melasse schön ausgebildete Prismen von der Zusammensetzung $C_{12}O_{9}H_{11}$, welche nicht in Gährung übergingen, keinen süssen, sondern einen bitteren Geschmack besassen und von dem Entdecker Saccharin genannt wurden. Der Körper ist ziemlich unlöslich in kaltem Wasser (100 Theile Wasser lösen ungefähr 13 Theile bei 15°), dagegen leicht in kochendem; er ist flüchtig und wird von Salpetersäure wenig angegriffen, während ihn Schwefelsäure in der Wärme unzersetzt auflöst; Fehling'sche Lösung reducirt er nur beim anhaltenden Kochen. Man kann diese Substanz leicht auf folgende Weise erhalten: Einer Lösung von Glucose und Kalk, welche zum Kochen erhitzt und filtrirt worden ist, setzt man die zur Fällung des gesammten Kalks nöthige Menge Oxalsäure zu, filtrirt und verdampft zur Syrupconsistenz, worauf man (häufiger erst nach längerem Stehen) eine krystallinische Masse erhält, welche abfiltrirt und von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit wird. Die erhaltenen Krystalle werden aus kaltem Wasser umkrystallisirt, und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Durch freiwilliges Verdunsten erhält man oft sehr grosse Krystalle des Saccharins, das man auch durch Dialyse seiner Lösung im Zustande der Reinheit erhalten kann. Eine andere Methode der Gewinnung besteht darin, dass man eine neutrale Lösung von glucinsaurem Kalk und Saccharin mit basischem Bleiacetat fällt, abfiltrirt und im Filtrat mit ammoniakalischem Bleiacetat das Saccharin ausscheidet, welches dann mit Schwefelwasserstoff entbleit wird.

Hr. Des Cloiseaux hat die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Saccharins bestimmt.

Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyd und der Thonerde von Hrn. Derosne. Die zu analysirende Substanz wird mit dem 5fachen Gewicht trockenen, schwefelsauren Natrons versetzt und die Mischung auf dem Gebläse 8—10 Minuten lang stark erhitzt und darauf mit Wasser behandelt, welches den Ueberschuss des Natriumsulfats, sowie die Phosphorsäure als dreibasisches, phosphorsaures Natrium auflöst. Die Phosphorsäure kann in der Lösung mittelst Uranlösung titrirt oder durch Fällen mit Ammoniummagnesiumphosphat bestimmt werden.

Ueber die Zusammensetzung des Hirschhornes von Hrn. Bléunard. Gereinigtes Hirschhorn wurde in einem Autoclaven mit Barythydrat bei 150° digerirt. Aus den Analysen der erhaltenen Einwirkungsprodukte geht hervor, dass das Hirschhorn ein niederes Homologon des coagulirten Albumins ist, jedoch mehr Wasser als dieses enthält.

Hr. Nolte bestimmte den Chlorgehalt in verschiedenen Samen und Futterpflanzen. Obgleich physiologisch die Unentbehrlichkeit des Chlors für die Ernährung nachgewiesen ist, und auch die Analysen verschiedener Futterpflanzen einen Chlorgehalt ergeben haben, konnte in den Samen nur ein sehr geringer Gehalt dieses Elementes gefunden werden. Die analytische Methode, welche man bisher befolgte, bestand darin, die Substanzen zu glühen und in der Asche das Chlor zu bestimmen. Durch genauere analytische Methoden wies nun Hr. Nolte nach, dass auch die Samen beträchtliche Mengen Chlor enthalten, und dass also die Ernährung der Samenfresser dem allgemeinen Gesetz folgt. Die Asche der Samen enthält nämlich sauren, phosphorsauren Kalk, welcher die Eigenschaft besitzt, das Chlor zurückzuhalten.

Der Autor theilt nun Resultate von Bestimmungen des Chlors in Samen und Futterpflanzen mit, welche mit und ohne Zusatz von Soda eingeäschert sind, und bei welchen Bestimmungen sich ein ganz erheblicher Unterschied herausstellt.

Bulletin de la société chimique No. 10.
(5. December 1879.)

Ueber Pyridinbasen von Hrn. Richard. Anderson fand bei der Untersuchung des Dippel'schen Thieröles eine Reihe homologer Basen von der Zusammensetzung, $C_n H_{2n-5} N$, und wurden seither synthetisch verschiedene Basen erhalten, welche die niederen Glieder dieser Reihe darstellen, so das Pyridin, Picolin und Collidin. Die über diese Körper vorhandenen Angaben sind indessen zu unvollständig um entscheiden zu können, ob sie identisch oder isomer mit den flüchtigen Basen des Dippelöls sind. Hr. Richard suchte diese Lücke bezüglich des Collidins auszufüllen. Der aus einer Thier-

kohlefabrik erhaltene Knochentheer wurde mit Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, behandelt, wobei die Abscheidung durch einen Strom von Wasserdampf sehr begünstigt wird. Nach dem Erkalten bildet der Theer eine schwarze, harte Masse, welche sich leicht von der sauren Flüssigkeit durch Filtration trennen lässt. Man befreit nun die saure Flüssigkeit durch Kochen von dem Pyrrol, übersättigt sie mit Kali und destillirt mit Wasserdämpfen. Aus 200 kg Theer wurden so 20 kg Basengemisch erhalten, aus dem durch Fractionniren mittelst des Apparats von Henninger und Lebel mit 10 Plateaux leicht Pyridin, Picolin, Lutidin und Collidin abgeschieden werden konnten. Ueber 180° wurde im Vacuum weiter fractionirt. Da die Basen noch kleine Mengen Anilin und Spuren anderer Homologen enthielten, so wurden sie mit Oxydationsmitteln nach den Angaben von Anderson gereinigt.

Die Siedepunkte und Dichten wurden wie folgt gefunden:

	Siedepunkt	Dichte bei 0°
Pyridin	115°	0.9802
Picolin	135°	0.9560
Lutidin	156.5°	0.9377.

Das Collidin liess sich mit Salpetersäure nicht reinigen und konnten die besten Resultate durch wiederholte Behandlung mit Chromsäure erhalten werden. Das auf diese Weise dargestellte Collidin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sich langsam an der Luft färbt und bei 179—180° siedet; die Dichte bei 0° ist 0.9291. Diese Basis ist verschieden von derjenigen Andersons, da sie kein krystallisirtes Platinsalz giebt. Ebenso ist sie nicht identisch mit dem Aldehydin von Baeyer, mit der Base, welche Wurtz durch Destillation des Aldolammoniaks erhalten hat und mit dem Körper $C_8 H_{11} N$, der von Hrn. Greville Williams durch Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat dargestellt wurde.

Das Pyridin und das Lutidin sind in grössten Mengen vorhanden; sie machen 40 pCt. des rohen Gemisches aus.

---

52. A. Kopp, aus Paris, den 2. Januar 1880.

Comptes rendus No. 23.

(8. December 1879.)

Ueber die Saccharose von Hrn. Berthelot. Im Anschluss an die Abhandlung von Hrn. Peligot über das Saccharin bemerkt Hr. Berthelot, dass die von Hrn. Peligot entdeckte Substanz grosse Aehnlichkeit mit der Trehalose besitzt. Die beiden Körper krystallisiren in demselben Krystallsystem, und der Winkel mm_1 des Sac-

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

charins ist derselbe wie der bei den Trehalosekrystallen beobachtete ($mm_1 = 111.31^0$); auch das Verhältnies der entsprechenden Axen ist annähernd wie 7 zu 4. Die Trehalose steht dem Saccharin ferner noch sehr nahe durch ihre Stabilität, die grösser als bei den anderen Saccharosen ist; sie widersteht einer Temperatur von 200°. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt sie in Glucose, auch schon bei 100°, nur in etwas längerer Zeit. Das Saccharin ist noch widerstandefähiger; es ist flüchtig und wird von concentrirten Säuren nicht angegriffen.

Thermochemisches über Kupferchlorür von Hrn. Berthelot. Lösungswärme. 15 g reines und trockenes Kupferchlorür wurden bei 14° in 400 — 500 ccm concentrirter Salzsäure, deren Dichte, Procentgehalt und specifische Wärme bekannt waren, aufgelöst.

CuCl 98.9 gelöst in 22 ($HCl + 5H_2O$) absorbirt = — 0.41 Calorien
CuCl - - - 22 ($HCl + 5.5H_2O$) - = — 0.67 -
CuCl - - - 22 ($HCl + 12H_2O$) - = — 1.87 -
CuCl - - - 22 ($HCl + 66.4H_2O$) - = — 4.75 -

Das Kupferchlorür absorbirt also beim Lösen in wässriger Salzsäure um so mehr Wärme, je verdünnter die Säure ist.

Bildungswärme des Kupferchlorürs. Dieselbe wurde mit Hülfe folgender Methode bestimmt. Man löst ein bekanntes Gewicht ($\frac{1}{20}$ Aeq.) von reinem und wasserfreien Bariumhyperoxyd in einem halben Liter Wasser im Calorimeter selbst und in dieser Flüssigkeit noch eine äquivalente Menge Kupferchlorür. Bei 16.5° wurde gefunden

BaO_2 (wasserfrei) + 2HCl (verd.) + CuCl (trocken) = $BaCl_2$ (verd.) + $CuCl_2$ + $2H_2O$ entwickeln + 44.01 Calorien.

Für das gelöste Kupferchlorür wurde + 27, für das wasserfreie + 35.6 gefunden.

DieZahl ist von der von Thomson (Journ. f. prakt. Chem. XII, 284), aufgestellten verschieden, weil dieser Chemiker von dem wasserhaltigen Kupferoxydul ausging. Dieser Körper wurde durch Zersetzen von Kupferchlorür mit Natronlauge und Auswaschen des Niederschlages dargestellt, doch ist die Zusammensetzung dieses Niederschlages nach Hrn. Berthelot nicht genügend bekannnt, um als Basis thermochemischer Rechnungen dienen zu können.

Comptes rendus No. 24.
(15. December 1879.)

Hr. Berthelot stellt die Existenz des Kupferwasserstoffs in Abrede. Dieser Körper wurde zuerst von Wurtz durch gelindes Erhitzen einer wässrigen Lösung von Unterphosphorigsäure mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhalten. Hr. Berthelot stützt seine Meinung auf calorimetrische Bestimmungen, sowie auf Analysen der Verbindung, aus denen hervorgehen soll, dass der Körper ausser Wasserstoff noch Wasser, Sauerstoff und eine ge-

wisse Menge Phosphor enthalten und überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern ein basisches Phosphat vom Kupferhydroxyd, vielleicht von der Zusammensetzung $Cu_{19}H_{10}O_9$, nH_2O, sein soll. Hr. Wurtz antwortet nun auf diese Angriffe und erinnert daran, dass auch er in seinen Analysen zu wenig Wasserstoff gefunden hat (1.22 statt 1.55). Dennoch giebt er seinem Körper die Formel Cu_2H_2, bestreitet die Richtigkeit der Untersuchungsmethoden Berthelot's und hebt hervor, dass seine Resultate in dem Laboratorium des Hrn. Franchimont in Leyden von den HH. van Reneese und van der Burg vollkommen bestätigt wurden. Der gefundene Gehalt an Phosphor soll von einer Verunreinigung herrühren. Poggendorf hat nämlich Phosphorwasserstoff unter gewissen Bedingungen durch Elektrolyse einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupfer und Schützenberger durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Kupfersulfat erhalten.

Hr. Ste. Claire-Deville hat in der Sitzung der Akademie vom 17. November die Discussion über den Dampfzustand des Chloralhydrats von Neuem aufgenommen und die Versuche des Hrn. Wurtz einer scharfen Kritik unterzogen. Letzterer hält nun in seiner Replik die Meinung aufrecht, dass der Chloralhydratdampf keine Verbindung sondern ein Gemenge sei, und stützt sich zur Vertheidigung dieser Ansicht 1) auf die Arbeiten der HH. Wiedeman und Schulze, dass der Chloralhydratdampf wie ein Gemenge von Wasserdampf und wasserfreiem Choral diffundirt und 2) darauf, dass Chloralhydrat sich beim Kochen in Wasserdampf und Chloral spaltet, welche Körper sich mittelst Chloroform, wie dies von den HH. Engel und Moitessier gezeigt worden ist, oder auch durch fractionnirte Destillation nach Naumann trennen lassen. 3) Verhält sich der Dampf des Chloralhydrats zu einem wasserhaltigen oder wasserfreien Salz (oxalsaurem Kalium) wie ein wasserhaltiges Gemenge und 4) können die beiden Dämpfe nicht zusammentreffen ohne Wärme frei zu machen.

Ueber einen neuen Siliciumwasserstoff von Hrn. Ogier. Reiner Siliciumwasserstoff zersetzt sich bei Einwirkung des elektrischen Stromes nach einer gewissen Zeit vollständig, in der Röhre scheidet sich eine gelbe Substanz ab, und das Gasvolumen nimmt zu. Der gelbe Körper hat die Zusammensetzung, Si_2H_3, brennt beim Erhitzen an der Luft und entzündet sich spontan durch heftigen Stoss. Im Chlor verbrennt er beim Erhitzen, in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre entwickelt sich Siliciumwasserstoff.

Siliciumwasserstoff wird durch den elektrischen Strom nur schwer angegriffen und kann ohne Zersetzung zu erleiden bis auf 400° erhitzt werden, bei welcher Temperatur er sich in Silicium und Wasserstoff spaltet. Arsenwasserstoff verwandelt sich bei der Einwirkung des elektrischen Stroms in ein festes Hydrür, As_2H.

Ueber das Ptyalin und die Diastase von Hrn. Dufresne. Es wird von einigen Physiologen behauptet, dass die Wirkung des Speichels durch den Magensaft aufgehoben wird, Andere hingegen meinen wieder, dass der Speichel im Magen seine Einwirkung auf die Stärke fortsetzt. Nach Hrn. Dufresne wird der Speichel durch reinen Magensaft neutralisirt, während gemischter, welcher nur organische Säuren enthält, die Zuckerbildung nicht verhindert.

Das Ptyalin und die Diastase sollen also zwei verschiedene physiologische Körper sein, und zwar soll das Ptyalin Stärke im gemischten Magensaft, sowie im Mund verzuckern, während die Diastase in salzsauren Lösungen oder in reinem Magensaft zerstört und durch gemischten Magensaft stark angegriffen wird. Sie löst wohl Stärke auf, aber vermag dieselbe nicht in Zucker zu verwandeln.

Ueber die Nitrification von HH. Schloesing und Müntz. Diese Chemiker suchen die Bedingungen festzustellen, unter denen sich Salpeter bilden kann. Wie alle Erscheinungen, welche von dem Leben niederer Organismen abhängen, bewegt sich auch die Nitrification zwischen bestimmten Temperaturgrenzen. Unter 0° findet sie nicht statt, bei 37° ist sie am stärksten und über 55° hört sie vollständig auf. Die Gegenwart von Sauerstoff ist unentbehrlich, und zeigt sich dies recht beim Durchleiten von Luft durch Flüssigkeiten; auch ein gewisser Grad von Feuchtigkeit ist erforderlich. Bedingung ist ferner die Anwesenheit eines schwach alkalischen Mediums, welches in der Natur gewöhnlich Kohlensäure oder doppeltkohlensaures Calcium ist, sowie organischer Substanzen. Bei zu starkem Licht findet eine Verminderung der Nitrification statt. Auch geht die Oxydation des Stickstoffs nicht immer bis zur Bildung der Nitrate, sondern bleibt häufiger bei der Bildung von Nitriten stehen, welche jedoch nur in Flüssigkeiten entstehen.

Ueber das Dioxyäthylmethylen und die Darstellung des Methylenchlorids von Hrn. Greene. Das Methylenchlorid wird dargestellt, indem man in einem mit langen Kühler versehenen Kolben Zink mit Chloroform übergiesst, welches mit dem 2—3 fachen Volumen Alkohol verdünnt ist, und langsam Salzsäure einfliessen lässt. Sobald ziemlich viel Alkohol überdestillirt ist, ist die Operation als beendigt zu betrachten und beträgt die Ausbeute 20 pCt. des Chloroforms.

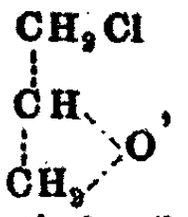
Zur Gewinnung des Dioxyäthylmethylens wird nach und nach ein Molekül Natrium in ein Gemenge von Methylenchlorid mit absolutem Alkohol eingetragen. Man erhitzt eine Stunde lang im Wasserbade, destillirt zur Trockene und fractionirt das Produkt. Der Aether befindet sich in dem unter 78° übergehenden Antheil. Man behandelt nun die Lösung mit Chlorcalcium, sondert die sich abscheidende Portion ab und trocknet und fractionirt dieselbe. Der Dioxyäthylmethylen-

äther ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von der Dichte 0.851 bei 0°, welche bei 89° siedet, etwas in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich ist.

Ueber das Characin von Hrn. Phipson. Das Characin ist ein Körper von starkem Sumpfgeruch, welcher leichter wie Wasser ist und aus den Pflanzen *Palmella, Oscillaria* und *Nostoc* durch Trocknen derselben und Ausziehen mit kaltem Wasser erhalten werden kann. Er bildet eine leichte, irisirende Haut auf der Oberfläche des Wassers und stellt eine Art Campher dar, welcher sich in Aether leicht löst und bei dessen Verdunsten als weisse, fette, flüchtige, leicht brennbare Substanz zurückbleibt, die sich nicht verseifen lässt und einen starken, wiedrigen Geruch besitzt, welchen aber ihre Lösung nach wenigen Tagen entweder durch Verdunstung oder durch Oxydation verliert.

Bulletin de la société chimique No. 11.
(15. December 1879.)

Ueber die Constitution des Epichlorhydrins von Hrn. Hanriot. Hr. Reboul hat für diesen Körper die Constitution eines Monochlorpropylenoxyds,



aufgestellt, während Hr. Berthelot ihn als ein ungesättigtes Monochlorhydrin eines zweiatomigen Glycols,



, betrachtet.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid sollte diese Frage entscheiden. Die Reaction verläuft sehr heftig, und es konnten zwei Körper erhalten werden, von denen der eine bei 133—140°, der andere bei 220° unter einem Druck von 10 mm Quecksilber siedet. Ersterem kommt sehr annähernd die Formel $C_3 H_5 O Cl, P Cl_3$ zu, während der zweite keine constante Zusammensetzung aufweist. Beide Körper zersetzen sich bei der Destillation. Die Verbindung des Epichlorhydrins mit Phosphortrichlorid wird durch Wasser, sehr langsam in der Kälte, leicht beim Kochen in Phosphorigsäure und Epichlorhydrin zersetzt. Auch konnte keine Spur von Isoallylenchlorür nachgewiesen werden, was also alles für die Formel des Hrn. Reboul spricht. Wird Epichlorhydrin mit Natrium in der Kälte stehen gelassen, so bildet sich nach ziemlich langer Zeit ein Reactionsprodukt, welches sich in kaltem Wasser löst; beim Erwärmen erhält man die Verbindung $C_6 H_{10} O_2 + 2 NaCl$. Wird die Lösung im Vacuum ab-

gedampft, so scheiden sich zuerst Krystalle von Kochsalz und dann eine ölige Flüssigkeit ab, welche durch Destilliren mit Aether gereinigt werden kann und einen süssen Geschmack und die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$ besitzt.

---

53. H. Schiff, aus Florenz, 1. Januar 1880.

Wird nach G. Papasogli (Gazz. chim.) eine kleine Menge eines Nickelsalzes in wenig Cyankalium gelöst und in diese Lösung ein Zinkstreif gebracht, so tritt Gasentwicklung ein, der Zinkstreif bedeckt sich mit einem schwarzen Ueberzug von metallischem Nickel und um denselben bildet sich die rothe Lösung einer Nickelverbindung, welche der Autor nicht isoliren konnte. Die Färbung verschwindet allmälig, schneller beim Erwärmen. Kobaltsalze geben diese Färbung nicht und die Gegenwart einer grösseren Menge eines Kobaltsalzes verhindert nicht, dass die Reaction selbst noch mit sehr geringen Mengen von Nickelsalz eintrete. Das Zink scheint bei der Bildung der rothen Verbindung nur in so fern betheiligt zu sein, als es eine Quelle für nascirenden Wasserstoff abgiebt. Senkt man die Platinelektroden eines Bunsen'schen Elements in die Lösung des Kaliumnickelcyanürs, so tritt dieselbe charakteristische, rothe Färbung am negativen Pol auf. Lässt man einen Wasserstoffstrom durch die Cyanürlösung streifen, so tritt die Färbung nicht ein.

A. Volta (Gazz. chim.) bestätigt bereits früher Bekanntes über die Wirkung von Ozon auf einige Metalle, so dass feuchtes Ozon mit Silber Superoxyd erzeuge, trockenes aber nicht darauf einwirke. Auf Gold, Platin und Palladium wirkt weder feuchtes noch trockenes Ozon. Sind letztere beiden Metalle mit Wasserstoff beladen, so wird dieser rasch zu Wasser oxydirt. Bei Einwirkung von Ozon auf Quecksilber findet Oxydbildung und zugleich Abplattung des Meniskus statt; nach einigen Minuten kommt aber der Meniskus wieder zum Vorschein.

A. Oglialoro (Gazz. chim.) hat durch Erhitzen von 17 Th. Anisaldehyd, 20 Th. Natriumphenylacetat und 70 Th. Acetanhydrid die

Paraoxymethylphenylzimmtsäure, $C_6H_4(O.CH_3) - CH = C(CO_2H) - C_6H_5$,

dargestellt, welche durch Verlust von Kohlensäure theilweise in

Oxymethylstilben, $C_6H_4(O.CH_3) - CH = CH - C_6H_5$,

übergeht.

Die Säure schmilzt bei 188—189° und geht oberhalb dieser Temperatur in Oxymethylstilben über. Letzteres schmilzt bei 136° und

destillirt unverändert; es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, glimmerglänzenden Blättchen, welche in warmer, verdünnter Sodalösung nicht löslich sind und hierdurch von der Säure getrennt werden können. Letztere krystallisirt bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen Prismen, welche kaum in Wasser, leicht in Aether und in Alkohol löslich sind.

Wird Benzaldehyd mit Natriumparatoluylat und Acetanhydrid erhitzt, so findet keine Einwirkung statt.

M. Giunti (Gazz. chim.) hat in Fledermausexcrementen, welche sich in einer Höhle bei Castrovillari (Calabrien) massenhaft angesammelt haben, etwa 46 pCt. Asche und in letzterer etwa 0.8 pCt. Kupferoxyd gefunden. Daraufhin hat er auch Kupferoxyd in der Asche der Fledermäuse selbst und in vielen denselben zur Nahrung dienenden Insekten aufgefunden und quantitativ bestimmt. In Fledermäusen, Stacheligeln, Eidechsen, Nacktschnecken und in verschiedenen Käfern wurde ein Gehalt von Kupferoxyd von 0,02 bis 0,08 pCt. der Asche gefunden. Das Kupfer scheint hiernach im Thierreich viel verbreiteter zu sein als man bisher annahm. In der Abhandlung ist die Methode zur Abscheidung des Kupferoxyds angegeben, aber es ist nicht daraus ersichtlich, dass bezüglich der angewandten Gefässe und Reagentien Controlversuche angestellt worden seien.

α-Aethylbromnaphtol, $C_{10}H_6Br\cdots O\cdots C_2H_5$, krystallisirt nach C. Marchetti (Gazz. chim.) in grossen, bei 48° schmelzenden Prismen, welche nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Der entsprechende Methyläther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 265° siedet und auch bei — 10° nicht erstarrt. Das damit isomere β-Naphtolderivat kann aus Aether in kleinen Blättchen erhalten werden, welche bei 70° schmelzen und bei 294° sieden, aber schon mit Wasserdämpfen destillirbar sind. Es besitzt Ananasgeruch, während das α-Derivat geruchlos ist.

P. Spica (Gazz. chim.) hat Benzylcyanür und das durch Schwefelwasserstoff daraus entstehende Phenacetothiamid, $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$, in warmer, alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure reducirt und bei Verarbeitung der Rohprodukte nahezu dieselben Verbindungen erhalten, nämlich die Chlorhydrate von Ammoniak und von Mono-, Di- und Triphenäthylamin, letzteres übrigens nur bei Reduction des Benzylcyanürs. Für das Chlorhydrat der primären Base wurde der Schmelzpunkt 260° und für dasjenige der secundären 216—217° bestätigt.

Das Chlorhydrat der tertiären Base schmilzt bei 137—138°. Ein früher von Spica und Colombo (1875) bei Reduction des Phenacetothiamids erhaltenes und bei 230° schmelzendes Chlorhydrat erwies sich als ein Gemenge der Chlorhydrate der primären und secundären Base. Aus der wässerigen Lösung dieses Gemenges wird durch

Platinchlorid nur das primäre Chloroplatinat gefällt, während das secundäre in Lösung bleibt. Ausser den Chlorhydraten sind auch die Chloroplatinate der drei Basen analysirt und die Basen im freien Zustande dargestellt worden.

Monophenäthylamin, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$, ist eine stark alkalisch reagirende, unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche auch in Wasser ziemlich löslich und specifisch leichter als dieses ist. Es kocht bei 163° (bei 758 mm) und verwandelt sich an der Luft in krystallinisches Carbonat. Hiermit stimmen die früheren Angaben von Fileti und erklären sich zum Theil auch diejenigen von Berntsen.

Diphenäthylamin, $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH$, ist ebenfalls flüssig und destillirt beim Athmosphärendruck oberhalb 360°, bei 603 mm bei 335—337°. Es ist etwas schwerer als Wasser, darin sehr wenig löslich und die Lösung ist nur schwach alkalisch, auch scheint es die Kohlensäure der Luft nicht anzuziehen.

Triphenäthylamin, $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3N$, ist ein in Wasser kaum lösliches Oel. Die weingeistige Lösung hat eine ausgesprochen alkalische Reaction.

Phenäthylharnstoff, $H_2N.CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$, aus dem Chlorhydrat mittelst Kaliumcyanat dargestellt, krystallisirt in bei 112° schmelzenden, langen, farblosen Nadeln.

Diphenäthylharnstoff, $H_2N.CO.N(CH_2.CH_2.C_6H_5)_2$, mittelst des Chorhydrats des Diphenäthylamins dargestellt, bildet lange, dünne, bei 108—109° schmelzende Nadeln.

Hat man eine organische Substanz mittelst ein und derselben kleinen Portion gleichzeitig auf Schwefel, Stickstoff und Halogen zu prüfen, so löst man nach P. Spica die Kaliumschmelze in wenig Wasser, prüft einen Tropfen auf Silberblech auf Sulfür und eine andere kleine Portion mittelst der Berlinerblaubildung auf Stickstoff. Bei Abwesenheit beider kann direct mittelst Silbernitrat auf Halogen geprüft werden. Im andern Falle erhitzt man mit etwa dem halben Volum Schwefelsäure ein bis zwei Minuten lang. Wie directe Versuche gezeigt haben, werden hierbei Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig entfernt, nicht aber die Wasserstoffsäuren der Halogene, welche auch nach fünf Minuten langem Erhitzen noch nachweisbar waren.[1])

---

[1]) Es mag bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass zuweilen im Handel ein Kalium vorkommt, welches geringe Mengen von Kaliumsulfür enthält. Solches Kalium zeigt bei frischem Anschnitt eine mehr ins Bläuliche ziehende Farbe, entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und mit dem Pistill auf Quecksilber gedrückt schwärzt es dessen Oberfläche, ohne dass sogleich unter Entzündung Amalgambildung stattfindet, wie dies bei reinem Kalium der Fall ist. Zur Bildung von Amalgam erfordert solches Kalium, wie Natrium, eine vorläufige Erwärmung des Quecksilbers. H. S.

G. Bertoni (Gazz. chim.) stellt Hydroxylamin dar, indem er das Produkt der Einwirkung von Nitrat, Zinn und Salzsäure mittelst Bleioxyd oder Bleiweis von Zinn und Salzsäure befreit, nach mehrtägiger Einwirkung das in der Flüssigkeit enthaltene Chlorblei durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der beim Eindunsten bleibenden Salzmasse das Hydroxlamin nach der Angabe von Loessen auszieht. — Werden verdünnte Lösungen von Hydroxylaminsalz durch Kaliumpermanganat oder durch Chromsäure oxydirt, so entwickelt sich Stickstoff und etwas Stickoxydulgas und die neutralisirte Lösung enthält Nitrit und Nitrat. Wird die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen, so bildet sich relativ mehr Nitrit. Die Oxyde der edlen Metalle werden durch Hydroxylamin leicht reducirt, ebenfalls unter Bildung von salpetriger Säure. Auch die rothen Blutkörperchen werden durch die Base desoxydirt und sie wirkt deshalb auf den Organismus als heftiges Gift.

F. Selmi (Accad. Lincei (3) Vol. 3) bespricht die Darstellung arsenfreier Schwefelsäure und die Schwierigkeiten, welche sich der vollständigen Reinigung derselben durch Schwefelwasserstoff oder durch Oxydationsmittel entgegen stellen. Eine vorläufig gereinigte Säure kann leicht vollständig von Arsen befreit werden, wenn man die mit dem halben Volum Wasser verdünnte Säure unter Zusatz von etwas Chlorblei destillirt. Alles Arsen geht dann mit den ersten Destillaten als Chlorarsen über und in solcher Weise können auch noch Spuren von Arsen in der Schwefelsäure erkannt werden.

Terpentinöl löst nach F. Selmi die glasige arsenige Säure, nicht aber die porzellanartige; auch in Benzol und in Petroläther ist diese letztere kaum löslich; löslicher ist sie in Methylalkohol, Amylalkohol, Aether und Chloroform. Aether entzieht der gesättigten, wässerigen Lösung der arsenigen Säure etwa 1 mg für je 15 ccm Aether. Weniger entzieht er der mit Salzsäure und fast gar nichts der mit Schwefelsäure oder Weinsäure angesäuerten, wässerigen Lösung.

Die Wasserstoffentwickelung aus Zink und Schwefelsäure wird nach F. Selmi (l. c. Vol. 4) beschleunigt, wenn man unter sonst gleichen Verhältnissen etwas von den Sulfaten von Magnesium, Mangan oder Eisen zufügt. Die Sulfate von Kalium, Natrium und Aluminium bewirken dagegen eine weniger energische Gasentwickelung. Die hierbei angewandten Substanzen waren alle chemisch rein.

F. Selmi (l. c. Vol. 4) giebt nun eine etwas eingehendere Mittheilung über die bei der Fäulniss von Eieralbumin auftretenden alkaloïdartigen Körper. Er beschreibt das zur Abscheidung benutzte Verfahren und bespricht die flüchtigen Nebenprodukte; er giebt die Reactionen der abgeschiedenen Körper, sowie Abbildungen der Krystallformen der Chlorhydrate und der Verbindungen mit jodirtem Jodwasserstoff. Die Chlorhydrate wirken auf Frösche in hohem Grade

giftig, ähnlich wie Curare. Analytische Daten sind nicht mitgetheilt es sind aber Operationen zur Darstellung in grösserem Maassstabe im Gange. — Die alkaloïdartigen Körper sind verschieden, je nachdem die Fäulniss des Eiweisses stattfindet. Im letzteren Falle bildet sich als flüchtige Base fast nur Ammoniak, während bei Luftzutritt auch noch flüchtige Aminbasen entstehen. Werden die alkaloïdartigen Körper mit kaustischen Alkalien behandelt, so entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich eine Substanz von intensivem Coniingeruch. Letzterer Körper ist destillirbar und reducirt das phosphormolybdänsaure Ammoniak; er entsteht in grösserer Menge nach Einwirkung von Oxydationsmitteln und nachherigem Zusatz von Alkali. Bei etwas energischer wirkenden Oxydationen bilden sich flüchtige Fettsäuren.

L. Ricciardi (Agric. ital. Vol. 5) veröffentlicht auf Grund vielfach von ihm ausgeführter Analysen eine Reihe von Bemerkungen über den Tabacksbau in Italien. Es findet sich darin auch eine Zusammenstellung der Aschengehalte der italienischen Cigarrensorten und der in diesen Aschen enthaltenen Mengen von Kaliumcarbonat, letzteres als Maass für die Verbrennlichkeit. Während die Aschengehalte zwischen 18 und 22 pCt. variiren, zeigen die Gehalte an Kaliumcarbonat Differenzen zwischen 7 und 18 pCt. der Asche.

---

54. W. Michler, aus Zürich, den 7. Januar 1880.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 1. Decbr. 1879.

Hr. R. Bindschedler aus Basel macht folgende vorläufige Mittheilungen über eine Arbeit, welche er unternommen hat in der Absicht, die Safraninbildung zu studiren.

Nach Hofmann und Geiger entsteht Safranin durch Oxydation von Orthoamidoazotoluol. Nietzki erhielt Safranin durch Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Orthoamidoazotoluol mit Anilinchlorhydrat auf 160°. Nach Witt bildet sich bei dieser Reaction Paradiamidotoluol als Nebenprodukt. Nach meinen Erfahrungen giebt gerade das Paradiamidotoluol das beste Material für hohe Safraninausbeute.

Oxydirt man mit Kaliumchromat eine kochende verdünnte Lösung von 1 Mol. salzsaurem Paradiamidotoluol und 2 Mol. salzsaurem Ortho- oder Paratoluidin, so erhält man nach Absättigen mit Natriumcarbonat und Filtriren eine sehr intensiv gefärbte Safraninlösung. Substituirt man in diesem Oxydationsprocesse das Toluidin durch Anilin, so erhält man ebenfalls Safranin, wahrscheinlich ein dem Hofmann und Geiger'schen homologes Safranin.

Obige Reaction, die gemeinschaftliche Oxydation von Diaminen und Monaminen ist grosser Ausdehnung fähig und liefert mehrere prachtvoll krystallisirende Farbstoffe.

Oxydirt man 1 Mol. Dimethylphenylendiamin und 2 Mol. Anilinchlorhydrat in kochender wässriger Lösung, so erhält man einen dem Safranin sehr ähnlichen Farbstoff, dessen alkoholische Lösung sehr stark fluorescirt und die Seide fuchsinroth färbt mit zinnoberrother Fluorescenz. —

Oxydirt man eine kalte salzsaure Lösung von 1 Molekül Dimethylphenylendiamin und 2 Moleküle Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink, so erhält man prachtvolle Krystalle, die je nach dem Zinkgehalte der Lösung prächtigen Kupferglanz zeigen, oder grünglänzend wie Methylgrün ausfallen. Erhitzt man die intensiv grün gefärbte wässrige Lösung dieser Farbstoffe mit salzsaurem Anilin, so erhält man einen prachtvoll rothviolett färbenden Farbstoff mit starker Fluorescenz, der sich gegen Reagentien wie Safranin verhält.

Ich hoffe der Gesellschaft mit Nächstem, mit analytischen Belegen begleitete, weitere Mittheilungen über diese Farbstoffe zu machen. Leider sind dieselben nicht lichtächt genug, finden aber doch schon seit mehr als einem Jahre beschränkte technische Anwendung.

Hr. Lunge sprach über Manganbestimmung im allgemeinen und im besonderen über die Analyse des „Manganschlammes“ bei der Braunsteinregenerirung nach Weldon's Verfahren. Derselbe widerlegte ferner die Einwürfe Witt's (diese Ber. XII, S. 2188) gegen seine Versuche und Ansichten über die Constitution der salpetrigsauren Dämpfe. Beides wird später veröffentlicht werden, das Letztere, sobald Witt seine Mittheilungen in ausführlicherer Weise der Oeffentlichkeit übergeben haben wird.

Hr. Johann Rosicki hat auf Veranlassung von Hrn. Richard Meyer das Isosuccinëin des Resorcins dargestellt, indem er 1 Th. Isobernsteinsäure mit 2 Th. Resorcins und 1 Th. englischer Schwefelsäure 4 Stunden auf 120—150° erhitzte. Es findet dabei keine Zersetzung der Isobernsteinsäure statt, während letztere für sich allein mit Schwefelsäure schon bei 120° unter starkem Aufschäumen vollständig in Kohlensäure und Propionsäure zerfällt. — Das Reactionsprodukt wird zur Entfernung von Schwefelsäure, unangegriffenem Resorcin und Isobernsteinsäure mit Wasser ausgekocht, wobei das Isosuccinëin in gelbbraunen Flocken zurückbleibt. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden und wurde durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{12}O_5$.

Das Isosuccinëin des Resorcins ist, ebenso wie das bereits bekannte Succinëin, vom Brasilëin verschieden. Es löst sich leicht in

Alkohol, Aether und Alkalien; die letztere Lösung ist schwach roth gefärbt und fluorescirt schön grün. Mit Blei giebt es einen rothen Lack. — Wird es erhitzt, so fängt es bei 270° an, sich unter Aufschäumen zu zersetzen.

Die zu diesen Versuchen erforderliche Isobernsteinsäure wurde nach einem neuen Verfahren dargestellt, welches sich durch Wohlfeilheit und Einfachheit vor den bisher üblichen auszeichnet. Propionsäure wird nach der Vorschrift von Friedel und Machuca[1]) in α-Monobrompropionsäure übergeführt, und aus dieser durch einstündiges Kochen mit wässrigem Cyankalium (1 Th. Brompropionsäure und 2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser gelöst) die entsprechende Cyanpropionsäure erhalten. Aus letzterer wird dann in üblicher Weise die Isobernsteinsäure gewonnen. — Die Ausbeute beträgt bei Anwendung dieser Methode etwa die Hälfte vom Gewichte der angewandten Propionsäure.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche wurden im technisch-chemischen Laboratorium des Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Die HH. Merz und Weith berichten über Arbeiten im Universitätslaboratorium.

„Wird nascirender Wasserstoff (Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam) auf das Dithiodidimethylanilin einwirken gelassen, so entsteht ein öliges Thiophenol, $C_6H_4\begin{cases}SH\\N(CH_3)_2\end{cases}$, welches ein schön gelbes, krystallinisches Bleisalz liefert und schon an der Luft regressiv in die ursprüngliche Base übergeht.

Es ist (diese Berichte XII, 681) erwähnt worden, dass Benzotrichlorid und Kupferpulver schon auf dem Wasserbade sehr heftig wechselwirken. Herr Hanhardt hat nun als Hauptprodukt der Reaction in reichlicher Menge bei 140° schmelzendes Tolandichlorür, $C_{14}H_{10}Cl_2$, erhalten. Diese Substanz ging durch Natriumamalgam und Wasser in eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, durch Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur dagegen glatt in Dibenzyl über.

Hr. Sarauw setzt seine Untersuchungen über gebromte Chinone (diese Berichte XII, 680) fort. Er erhält durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf festes Chinon eine Mischung von Mono- und Dibromhydrochinon. In Eisessig gelöstes Chinon scheint unter gewissen Verhältnissen nur Monobromhydroprodukt zu liefern. Die Eigenschaften der beiden gebromten Hydrochinone stimmen im wesentlichen mit den Angaben von Wichelhaus (diese Berichte XII, 1504) überein. — Das Dibromchinon entsteht auch sehr ausgiebig bei der Wechselwirkung gleichmolekularer Mengen von Brom und Chinon, ferner beim Zusammenkommen von einem Mole-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 286.

kül Hydrochinon mit zwei Molekülen Brom. Die Bromhydrochinone zeigen übrigens im Ganzen das Verhalten der Hydrochinone selbst. — Wird Bromanil mit Bromwasserstoffsäure erhitzt, so tritt freies Brom auf und entsteht das Tetrabromhydrochinon.

Wie typisch für das Glaubersalz bekannt ist, können bei höherer Temperatur inmitten wässeriger Lösungen an Krystallwasser ärmere Salze entstehen. Die HH. Merz u. Weith haben nun beobachtet, dass eine überhitzte Kupfervitriollösung nicht farblos wird, sondern im Paraffinbad gegen 200° grünes, krystallinisches Salz absetzt, welchem nach den Analysen des Herrn Steinmann, die Formel $6CuO.2SO_3.3H_2O$ zukommt. — Aehnliche Zersetzungsverhältnisse zeigen c. p. auch andere Metallsalzlösungen. Wismuth- und Antimontrichlorür liefern zwischen 200—250° mit der etwa zehnfachen Wassermenge brillante Krystallisationen. Nähere Mittheilungen werden vorbehalten.

Herr Wahl beabsichtigt im Anschluss an die im Universitätslaboratorium ausgeführten Perhalogenirungen und zunächst an frühere eigene Versuche höhere Paraffine erschöpfend zu bromiren. Da das normale Hexan relativ leicht in Perbrombenzol übergeht, so könnte wohl geeignetes Dodekan Perbromdiphenyl liefern. Als eine eventl. taugliche Substanz erscheint das Dihexyl aus dem Jodür des Methylbutylcarbinoljodürs. Das Jodür reagirt leicht mit Natrium, wobei eine Mischung von Hexan und Dodekan (ungefähr im Verhältniss von 3 : 2) entsteht. Letzteres hat die allgemeinen Eigenschaften der Paraffine, siedet bei 198° (corr.) und wird von Brom leicht angegriffen. Ein sehr ähnlicher und vielleicht derselbe Kohlenwasserstoff ist übrigens schon von Schorlemmer als Nebenprodukt aus dem β-Hexyljodür durch Zink und Salzsäure erhalten worden (Ann. Chem. Pharm. 161, 375).

---

55. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

F. W. Dupré u. C. N. Hake in Stassfurt. Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat direct aus Schönit. (D. P. No. 8021, v. 21. Jan. 1879). Da bei der Fällung einer Schönitlösung ($K_2SO_4MgSO_46H_2O$) mit Kalk ein dicker Brei entsteht, welcher die Gewinnung der in ihm enthaltenen Kaliumsulfatlösung praktisch unmöglich macht, so mischen die Erfinder feingemahlenen Schönit (100 Th.) trocken mit gelöschtem oder ungelöschtem Kalk (14 Th.) Der Krystallwassergehalt des Schönit (6 aq.) ist für die Zersetzung zu Gyps, Kaliumsulfat und Magnesia ausreichend. Die erhaltene plastische Masse wird entweder calcinirt oder mehrere Tage sich

selbst überlassen und ist dann zur Auslaugung völlig geeignet. Die erhaltenen Laugen werden wiederholt zum Auslaugen benutzt, so dass der Verbrauch an Wasser auf ein Minimum beschränkt, die Löslichkeit des Gypses verringert und ein etwaiger Gehalt an Bittersalz sofort wieder entfernt wird.

Gustav Löwig in Dresden und Friedrich Löwig in Goldschmieden. Verfahren zur Reinigung von Thonerde, welche in der Zuckerfabrikation oder sonst zur Klärung von Flüssigkeiten benutzt worden ist und zur Gewinnung der in ihr enthaltenen Stoffe. (D. P. No. 6713, v. 13. Oct. 1878. — 1) Die colloidale Thonerde wird in äquivalentem Verhältniss mit gemahlenem Kalk oder Kalkmilch gemischt. Die Masse wird zur Zerstörung der organischen Stoffe erhitzt. Für die meisten Fälle ist die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs nicht nöthig. Das Calciumaluminat wird dann gelöst und die Thonerde ausgefällt.

2) Die Thonerde wird mit Chlormagnesium gemischt und erhitzt. Die entweichende Salzsäure zerstört die organischen Stoffe, das Magnesiumaluminat wird in bekannter Weise behandelt.

3) Man löst die Thonerde in Salzsäure und dampft die Chloraluminiumlösung so weit ein, dass die in ihr befindlichen organischen Stoffe zerstört werden. Vor zu starkem Glühen muss man sich hüten, damit sich keine unlösliche Thonerde bilde.

4) Die Chloraluminiumlösung (nach 3) wird mit Chlormagnesium versetzt und abgedampft. Es bildet sich Magnesiumaluminat. Die entweichende Salzsäure wird condensirt.

5) In ähnlicher Weise wird Verfahren 3) und 1) combinirt.

6) Die Thonerde wird in kaustischen Alkalien gelöst, filtrirt und als Aluminat einer alkalischen Erde gefällt. Oder die Alkalilösung wird eingedampft, die Masse zur Zerstörung der organ. Substanz geglüht, wieder gelöst und wie oben weiter behandelt.

Die in der gebrauchten Thonerde enthaltenen fremden Stoffe (zumal die eiweissartigen) kann man am besten nach den Verfahren 3) und 4) gewinnen und zu Dungzwecken oder zur Darstellung von Ammoniak benutzen.

Ad. Herran in Paris und Alfr. Chaudé in Yerres. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzol bzw. Nitrotoluol auf Gemenge von Anilin oder einem Homologen desselben und Metalldoppelchloriden. (D. P. No. 7991, v. 28. Dec. 1878.) — Bringt man zu dem Gemisch von Metallchloriden und Anilin Nitrobenzol (oder Homologe) oder Binitrobenzol und erwärmt das Gemisch je nach der Natur der angewendeten Körper auf 140 bis 210°, so bilden sich Farbstoffe. Die Homologen des Anilins liefern rothe, in heisem Wasser lösliche, und graue, un-

lösliche Farbstoffe. Man kann Doppelchloride verwenden, welche folgende Metallchloride enthalten:

Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $TiCl_4$, $SnCl_4$, Sb_2Cl_5.

Den folgenden Stoffen geben Erfinder den Vorzug: Aluminiummagnesiumchlorid, Aluminiummanganchlorid, Aluminiumzinkchlorid, Aluminiumnatriumchlorid, Aluminiumcalciumchlorid, Aluminiumferrochlorid, Ferriferrochlorid, Ferrimanganchlorid, Ferrimagnesiumchlorid, Ferrizinkchlorid, Ferricalciumchlorid. So wird ein blauer Farbstoff gebildet, wenn man ein Gemisch von 2 Th. Anilin und 1 bis 1½ Th. Aluminiumzinkchlorid bis nahe zum Siedepunkte des Anilins erhitzt, darauf 1 bis 1½ Th. Nitrobenzol zusetzt und die Erwärmung mehrere Stunden hindurch fortsetzt. Nach dem Erkalten löst man die Masse in conc. Schwefelsäure, fällt den Farbstoff mit Wasser und löst denselben in Alkali.

Einen rothen und einen grauen Farbstoff erhält man durch Erwärmen von 2 Th. Toluidin mit 1 bis 1½ Th. Doppelchlorid und Zusatz von 1½ Th. Nitrobenzol oder 1½ Th. Nitrotoluol, bis die Masse dickflüssig ist. Kochendes Wasser löst den rothen Farbstoff, den grauen macht man durch Ueberführung in die Sulfosäure wasserlöslich.

Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf secundäre und tertiäre aromatische Monamine. (D. P. No. 8251, v. 24. Juni 1879.) I. Violette Farbstoffe. Zur Darstellung derselben werden hauptsächlich mono- und dimethylirte Basen der Benzolreihe und das rohe Chloranil, wie es nach der Vorschrift von Graebe (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 146, S. 1) erhalten wird, verwendet. Z. B. in 2 Th. Dimethylanilin wird nach und nach unter Umrühren 1 Th. Chloranil eingetragen und längere Zeit auf 60—70° C. erwärmt. Die kupferglänzende Schmelze wird durch Auskochen mit Wasser von überschüssigem Dimethylanilin befreit und der Farbstoff alsdann durch Auflösen in 3 Th. Spiritus und Fällen der Lösung mit Wasser rein erhalten. Er ist getrocknet und zerrieben ein metallglänzendes Pulver und färbt in alkoholischer Lösung Wolle und Seide violett. Durch Ueberführung in die Sulfosäure wird er wasserlöslich gemacht.

II. Blaue Farbstoffe. Man lässt Chloranil auf Methyldiphenylamin und dessen Homologe wirken. Z. B. 2 Th. Methyldiphenylamin und 1 Th. Chloranil erhitzt man bis zum Zähflüssigwerden im Wasserbade und dann so lange auf 120—130°, bis eine Probe nach dem Erkalten sich pulvern lässt. Die Schmelze wird zur Entfernung des überschüssigen Methyldiphenylamins mit Salzsäure gewaschen, dann in 10 Th. Alkohol gelöst und mit 10 Th. Wasser gefällt. Der nach dem Abfiltriren getrocknete Farbstoff bildet ein violettes Pulver, löst sich in Alkohol mit rein blauer Farbe und färbt Seide und Wolle

bedeutend reiner wie Triphenylrosanilin. Aus diesem Farbstoff lassen sich auch je nach der Einwirkung von Schwefelsäure Alkali-, Seide- und Baumwollenblaus herstellen.

III. Grüne Farbstoffe. Diese bilden sich bei der Einwirkung von Chloranil auf das benzylirte Diphenylamin und dessen Homologe. Z. B. 3 Th. Benzyldiphenylamin werden auf dem Wasserbade auf 60° C. erwärmt, unter Umrühren wird nach und nach 1 Th. Chloranil eingetragen und die Masse so lange bei 60—80° erhalten, bis eine erkaltete Probe sich brechen lässt. Die violettschwarze Schmelze wird in 50 Th. Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit 2.5 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure von 1.2 spec. Gew. versetzt. Der ausfallende Farbstoff ist, getrocknet und zerkleinert, ein dunkelgrünes, alkohollösliches Pulver, das jedoch nur sehr unbefriedigend färbt. Dagegen giebt es sehr leicht Sulfosäuren, die sich, wie die wasserlöslichen Anilinblaus, färben lassen und wie diese je nach dem Grade der Einwirkung der Schwefelsäure als Alkaligrün oder wasserlösliches Grün erhalten werden.

Joh. Zeltner in Nürnberg. Bereitung von Ultramarinroth aus Ultramarinviolet. (D. P. No. 8327, v. 14. August 1878.) In einem Kasten aus Stein, der ringsum von Feuer umspielt werden kann, befinden sich auf dem Boden irdene Pfannen, die mittelst eines Rohres mit Salzsäure angefüllt werden können. Der Kasten wird mit dünnen irdenen Plättchen angefüllt, auf welche eine 1 cm dicke Schicht Ultramarinviolet gelegt wird. Man erhitzt bis auf nahezu 100° und giebt alsdann Salzsäure ein. Durch die Reaction, bei welcher dem Ultramarinviolet Salzsäure entzogen wird, steigt die Temperatur auf 130°, welche man durch erneuten Salzsäurezusatz, und wenn nöthig durch Feuer so lange unterhält, bis das Violet in lebhaftes Roth übergegangen ist.

A. Riebeck in Halle a. S. Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas durch Einführung eines porösen, mit Gasöl getränkten Körpers zugleich mit der Steinkohle in die Retorte. (D. P. No. 8455, v. 25. Juli 1879.) Eine Lage Sägemehl wird mit doppelt soviel Gasöl bebraust, die Füllmulde mit Schichten von 40 pCt. Steinkohle, 30 pCt. getränktem Sägemehl und 30 pCt. Steinkohle gefüllt. Die Füllmulde wird in die Retorte geschoben.

Carl Kurtz in Köln. Neuerungen an dem Verfahren und den Apparaten zur Nitrirung von Glycerin bei ununterbrochener Ableitung des entstandenen Nitroglycerins aus dem Mischgefäss und unter Anwendung von comprimirter Luft zum Mischen und Kühlen. (D. P. No. 8463, v. 22. Mai 1879, Zus. zu D. P. No. 6208; vgl. d. Ber. XII, 1734.) Glycerin, das durch Einblasen von comprimirter, kalter Luft eine emulsionsartige Beschaffenheit erlangt hat, wird in das Säuregemisch gebracht. Durch Einfüh-

rung kalter Luft in das Reactionsgefäss kann die Temperatur des Inhalts regulirt werden. Das abgeheberte und mit Wasser und Alkali gewaschene Nitroglycerin wird unter Einleiten kalter Luft durch fractionirte Krystallisation gereinigt.

W. Lesemeister in Köln. Apparat zur Conservirung von Bieren durch natürliche Ausscheidung der Gährungsfermente und Imprägnirung mit Kohlensäure. (D. P. No. 8331, v. 25. März 1879.) Das Bier wird in einem kupfernen Kessel auf 100° C. erhitzt, wodurch die Gährungsfermente getödtet werden, und darauf mittelst einer Pumpe durch eine Kühlschlange nach einem Reservoir gedrückt, wo beim Erkalten die dem Biere noch anhaftenden Hefentheilchen und Fermente sich absetzen. Die bei dem Erhitzen entwichene Kohlensäure wird mittelst eines besonderen Apparates dem Biere wieder zugeführt.

Otto Bourgau in Schöningen. Verfahren zur Reinigung des Kesselspeisewassers mittelst Schwefelbarium. (D. P. No. 8492, vom 25. März 1879). Der Erfinder benutzt rohes Schwefelbarium zur Reinigung des Speisewassers. Dasselbe wird in heissem Wasser unter tüchtigem Umrühren gelöst und der unlösliche Rückstand drei- bis viermal mit heissem Wasser ausgewaschen, so dass sämmtliches Schwefelbarium gelöst ist. Durch diesen Zusatz wird die Schwefelsäure vollständig ausgefällt und mit dem schwefelsauren Baryt scheidet sich kohlensaurer Kalk aus, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Ein Rest von Kohlensäure oder Calciumbicarbonat wird durch Kalkmilch entfernt. Die Lösung des Schwefelbariums reagirt alkalisch und vermag Eisen nicht anzugreifen. Die Entstehung von corrosivem Chlormagnesium oder Chlorammonium, wie diese durch Chlorbariumzusatz nach dem de Haën'schen Verfahren stattfindet, wenn das Kesselwasser Magnesiumsulfat oder Ammoniaksalze (Brüdenwässer der Zuckerfabriken) enthält, wird nach diesem Verfahren vermieden.

J. A. Sieglitz u. Co. in Leipzig. Verfahren, von Natur weisse Felle oder Felle mit weissen Haarspitzen in verschiedenen Abstufungen braun zu färben, so dass die oberen Spitzen der Haare weiss bleiben. (D. P. No. 6095, v. 1. Dec. 1878). Als Reservage für die Haarspitzen wird ein Brei aus 10 Th. Gummiarabicum, 5 Th. Bleizucker, 10 Th. fettem weichem Thon und 10 Th. basisch essigsaurem Kupferoxyd aufgestrichen. Dann wird das Haar mittelst einer Lösung von Bleioxyd in Kalkmilch durch das infolge des Schwefelgehaltes des Haares entstehende Schwefelblei dunkel gefärbt. Eventuell folgt noch Behandlung mit Schwefelammonium. Auch eine Gallusextractlösung mit unterschwefligsaurem

Silber oder salpetersaurem Wismuth wird zum Dunkelfärben empfohlen. Schliesslich wird die Reservage abgewaschen.

Benrath u. Franck in Gelbe Mühle bei Düren. Thierisch geleimtes Pauspapier. (D. P. No. 5881, v. 26. Nov. 1878.) Das Pauspapier wird durch Leitwalzen einen 5½ m langen Weg durch schwache Leimlösung gezogen, gepresst und ohne Anwendung von Dampf an der Luft getrocknet.

W. Kelbe in Karlsruhe. Verfahren zur Reinigung des Harzöls. (D. P. No. 7369, v. 9. Oct. 1878). Das Produkt der trocknen Destillation des Colophoniums, das sogen. „Harzöl", enthält noch grosse Mengen (ca. 20 pCt.) unzersetzten Colophoniums, es hat einen unangenehmen, dem Holztheer ähnlichen Geruch, und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, blau zu fluoresciren. Der Erfinder reinigt dasselbe, indem er das Colophonium mit Aetznatron verseift, so dass es durch Wasser ausgewaschen werden kann. Ein geringer Ueberschuss von Aetznatron dient dazu, die bei der trockenen Destillation gebildeten Phenole aufzunehmen. Die leichter flüssigen Bestandtheile werden durch längeres gelindes Erhitzen des gewaschenen Oels an der Luft verdampft und durch die oxydirende Wirkung der Luft wird der das Fluoresciren verursachende Stoff entfernt.

Das rohe Oel wird zu dem Zweck in einem mit einem Rührwerk versehenen Kessel, der davon nur etwa zu 2 Fünftel gefüllt werden darf, auf ungefähr 120° C. erhitzt. Dann werden unter Umrühren auf je 100 Pfund Oel 8 l Natronlauge von 1.215 spec. Gewicht zugesetzt. Der Kesselinhalt wird dann etwa eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Darauf werden auf je 100 Pfund Oel unter Umrühren 50 l Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit auf eine genau innezuhaltende Temperatur von 50 bis 60° C. gebracht. Durch Salzlösungen (auch durch überschüssige Natronlauge) wird die Harzseife ausgefällt. Haben sich Oel und Lauge möglichst vollständig von einander getrennt, so wird die letztere abgelassen und das Oel noch zweimal mit je 25 l warmen Wassers nachgewaschen. Dasselbe ist jetzt trübe von suspendirtem Wasser, riecht noch stark und zeigt noch die Eigenschaft des rohen Oeles, blau zu fluoresciren. Um es von allen diesen Eigenschaften zu befreien, wird es in flache (eiserne) Gefässe gebracht und in diesen einige Tage bei 60° bis 80° C. der Luft ausgesetzt. Das Wasser und die leichter flüssigen Oele verdampfen, während die das Fluoresciren verursachende Substanz verschwindet.

Die Seifenlauge und die Waschwasser werden in einem Reservoir gesammelt und hier mit Kohlensäure gesättigt. Das dadurch in Klumpen sich abscheidende Harz kann wieder wie frisches Harz der Destillation unterworfen werden, um so wieder rohes Harzöl zu liefern.

Die überstehende, wässerige Lösung liefert beim Eindampfen kohlensaures Natron.

Jul. W. Klinghammer in Braunschweig. Darstellung von trocknem Melassekalk mit möglichst wenig Kalk. (D. P. No. 8311, v. 19. Januar 1879.) Die auf 100° erwärmte Melasse wird mit nur soviel Aetzkalkpulver versetzt, dass sich gerade Calciumsacharat bilden kann. Um dabei die Lösungen der in der Melasse enthaltenen Salze und Zuckerkali aufzusaugen, werden indifferente Stoffe wie Pulver von Mergelkalk, Ziegelsteinen, Sägespähnen, Sand und dergl. zugesetzt.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Februar 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 9. Februar 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest darauf das unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

John Castell Evans,
Frederick Nettlefold,
Edgar Wilcock,
Harry K. Tompkins,
Christopher C. Graham,
L. Gordon Paul,
Arthur Wyngham,
Franck Hatton,
Arthur Linnell,
Arnold Philipp,

Royal College of Chemistry, South Kensington Museum, London SW.;

Lothar Markendorf,
Georg Bangel,
Robert Behrend,
Rich. Voigt,
Dr. Alfr. Kühn,
Emil Meyer,
Herm. Ebert,
Herm. Scharr,

Physikal.-Chem. Institut der Universität Leipzig;

H. H. Borel, Zuckerfabrik: Gempol Krep, Soerabaya auf Java;

A. Lidoff, St. Baranowo, a. d. Moskau-Jaroslaw E.-B, Türkischrothfärberei von A. Baranoff;

Dr. Gottlieb Stein, Niederschönweide bei Cöpenick bei Berlin, Wolff's Cattunfabrik;

Albert Steinheil, Oelfabrik von Leopold Meyer in Warschau;

Christian Hess, Berlin, Chem. Univers.-Laborat.;

Charles W. Dabney, Göttingen, Chem. Univ.-Labor.;

A. Plagemann, Bonn, Weberstrasse 18, I.;
Dr. W. S. Squire, London, Acacia Road 37;
Dr. P. Ebell, Director d. Hannov. Ultramarinfabrik Linden bei Hannover;
Joh. Siemieński, Amé Pictet, } Bonn, Bischofsgasse 1;
Dr. Carl Gerke, Apotheker in Essen;
Dr. Karl Polstorff, Privatdocent, Göttingen;
F. Roessler, Berlin C, Unterwasserstr. 7, I;
H. Waldner, Professor a. d. Realschule zu Wesslenheim [Elsass];
Dr. S. Pick, Director der Ammoniak-Soda-Fabrik Sandbach [Chesire];
J. Hawliczek, Chemiker der Ammoniak-Soda-Fabrik Winnigton [near Northwich];
Heinrich Lange, Berlin, NW., Dorotheenstr. 62;
Alexander Wernekinck, Berlin, SO., Schmidtstrasse 7;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. C. Krauch, I. Assistent an der agriculturchem. Versuchs-Station Münster (durch H. Salkowski und J. König);
Dr. Siegmund Singer, Wien, Neuthorgass 12 (durch Th. Weselski und R. Benedict);
Arthur Kepl, Alexander Thate, } Leipzig, Univ.-Laborat., Liebig Str. (durch E. v. Meyer und H. Ost);
Oswald Müller, Alexis Stscherbakof, } Assistent am chem. Univ.-Laborat. in Moscau (durch W. Markownikoff und E. Schering);
Dr. Franz König, Director in Asti (Piemont), kgl. Versuchs-Station (durch J. Bolle und F. Tiemann);
Michaud, J. Unzeitig, E. v. Salis, } Univ.-Laborat., Genf (durch C. Graebe und P. Tönnies);
Dr. W. Schultze, Chemiker in Kuffner's Brauerei, Döbling bei Wien (durch Th. Langer und v. Gohren);
Dr. Bruno Weigand, Realschullehrer, Strassburg i./E. (durch E. Fieberg und M. Salzmann);
Eduard Kneis, stud. chem., Carlsruhe, chem. Laborat. des Polytechnicums
Robert Haas, Chemiker zur Controlle der Eisenbahnmaterialien, Carlsruhe, Techn. Laborat. } (durch C. Engler und C. Liebermann);

Wilhelm Rudolph Rohberg, 1125 Girard Street, Philadelphia (durch E. Ihlée und K. F. Stahl);

Henry L. Wagner,
Fr. Herold,
Boris Moublit,
Frd. Michel,
Jorge Campuzano,
F. Ulrich,
H. Schaare,
W. Treupel,
} Chem. Univers.-Laboratorium Freiburg i. Br., (durch A. Claus und H. Wichelhaus);

Dr. K. M. Förster, Assist. am Laborat. für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden,
Georg Fischer, Chemiker in der Schmelztiegelfabrik von Bessel, Dresden-Neustadt,
C. Liesenberg, Chemiker in der Zuckerfabr. zu Sedziszów (Galizien),
Rich. Ed. Edlich, Assistent,
Emil Zechel,
Oscar Pedersen,
Albert Schüller,
Momme Andresen,
Oscar Ludw. Töpelmann,
Joseph Berlinerblau,
Heinrich Silberstein,
} Chem. Laborat. d. Polytechnic. zu Dresden } (durch R. Schmitt und W. Hempel);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Genth, A. On several Spanish minerals. Sep. Abdr. (V.)
v. Richter, V. Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 2. Aufl. Bonn 1880. (Vom Verleger.)
Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redig. von Dr. M. Nevole. IV. Jahrg., Heft 3. (Vom Redacteur.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. Februar 1880.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Sarnow, C. Scheibler, E. Schering, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Der Schriftführer verliest ein Schreiben des Herrn Lothar Meyer in Tübingen, welches an die im Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung abgedruckte Zuschrift des Herrn A. Wurtz anknüpft.

Der Vorstand beschliesst den Abdruck dieses Schreibens, beauftragt aber den Schriftführer, gleichzeitig die Erklärung in das Protocoll aufzunehmen, dass er (der Vorstand) sich durch diesen Beschluss in keiner Weise den von Herrn Lothar Meyer gegen Herrn Ad. Wurtz erhobenen Anklagen anschliesst, da deren Gegenstand sich seiner Competenz entzieht.

Tübingen, 25. Januar 1880.

An den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft.

Auf den im Protokolle der Vorstandssitzung v. 11. d. M., S. 6 d. Ber. abgedruckten Brief des Hrn. Ad. Würtz darf ich die Antwort nicht schuldig bleiben, so sehr ich bedaure, für diese Angelegenheit den Raum der chemischen Berichte in Anspruch nehmen zu müssen.

Bekanntlich haben Hr. Würtz und ich im Anfange der sechziger Jahre fast gleichzeitig und unabhängig von einander zwei Werke ähnlicher Tendenz, die „Leçons sur quelques points de philosophie chimique“ und „Die modernen Theorien der Chemie“ erscheinen lassen. Nachdem kürzlich die neue Bearbeitung ersteren Werkes unter dem Titel „Theorie atomique“ erschienen war, wurden meine Verleger darauf aufmerksam gemacht, dass dieses Buch ungemein nahe an die „Mod. Theorien“ anklinge und ausserdem einen langen Auszug aus der im gleichen Verlage erschienenen „kinetischen Theorie der Gase“ meines Bruders O. E. Meyer ohne Angabe der Quelle enthalte.

Zur Prüfung des mich angehenden Theiles der Sache aufgefordert, konnte ich einen Theil der Aehnlichkeiten auf die Uebereinstimmung zurückführen, welche der Natur der Sache nach unsere Schriften von Anfang an gezeigt hatten. Aber auch nach Abzug dieser blieb die „Theorie atomique“ im Gedankengange und vielfach auch in der Form der Darstellung meinen „Mod. Theorien“ recht ähnlich, ja in etlichen ganzen Abschnitten glich sie ihnen viel mehr als dem früheren Werke des Hrn. Würtz.

Mir persönlich konnte diese Wahrnehmung ja nur schmeichelhaft sein; aber vom Standpunkte des Buchhändlers erschien die Sache anders. Meine Verleger konnten nicht zulassen, dass ein mit ihrem Verlagsartikel concurrirendes Werk mit dessen Inhalte ausgestattet werde. Gleichwohl hätten sie, wäre die „Theorie atomique“ nur in Frankreich erschienen, kein Wort darüber verloren. Da sie aber als Bestandtheil der „Internationalen Bibliothek“ auch in Deutschland erscheinen sollte, so reclamirten sie bei der deutschen Verlagshandlung dieses Sammelwerkes. Herausgeber und Verleger desselben haben die Berechtigung dieser Reclamation anerkannt und, da der Druck für die gewünschten Textänderungen schon zu weit vorgeschritten war, sich zum Abdruck einer uns gerecht

werdenden Vorrede bereit erklärt, wogegen meine Verlagshandlung weiter gehende Forderungen fallen liess.

Ich meinerseits habe es für meine Pflicht gehalten, meine Verleger in ihrer Reclamation durch Angabe der Stellen zu unterstützen, in welchen, meiner Ansicht nach, der Verfasser der „Theorie atomique" in der Benutzung der „modernen Theorien" etwas weit gegangen war oder seine Quelle nicht genügend citirt hatte. Ich bedaure sehr, dass wider mein Erwarten die von mir zu diesem Zwecke verfassten Schriftstücke Herrn Würtz von seiner Verlagshandlung, wie es scheint, nicht vorgelegt wurden. Er würde aus denselben entnommen haben, wie ungern ich gegen einen Mann auftrat, der nicht nur der Wissenschaft selbst grosse Dienste geleistet, sondern sich auch wie kein anderer um das Bekanntwerden deutscher Arbeiten in Frankreich verdient gemacht hat. Hätte Hr. Würtz gelesen, was ich geschrieben, so würde er in seiner gewohnten Artigkeit sicher den auffälligen Schritt vermieden haben, den er in Folge unvollständiger Kenntniss der Sachlage für nöthig gehalten hat.

Gelegentlich hatte ich auch erwähnt, Hr. Würtz habe Hrn. Mendelejeff's und meinen Antheil an der Entwickelung der neueren Atomlehre nicht ganz richtig gegen einander abgegrenzt. Gegen diese Bemerkung allein richtet sich der Widerspruch des Hrn. Würtz, also gegen einen dem eigentlichen Streite ganz fremden Gegenstand. Da dieser einmal berührt ist, will ich ihn in einer Note in den Berichten historisch völlig klar stellen.

gez. Dr. Lothar Meyer.

2) Der Vorstand dissentirt die von Herrn Wichelhaus gemachten, auf die Redaction der Berichte bezüglichen Verbesserungs-Vorschläge und bewilligt an Stelle der in der Sitzung vom 11. Januar ausgesetzten 1500 ℳ 2250 ℳ für den Gehülfen der Redaction, um denselben in den Stand zu setzen, seine Zeit vollständiger als bisher dem Redactionsgeschäft zu widmen.

3) Das Bureau wird beauftragt, an Herrn Geb. Rath Professor Dr. Löwig in Breslau zu seinem, im April dieses Jahres stattfindenden fünfzigjährigen Doctor-Jubiläum ein Glückwunschschreiben zu richten.

Der Schriftführer: **Ferd. Tiemann.**

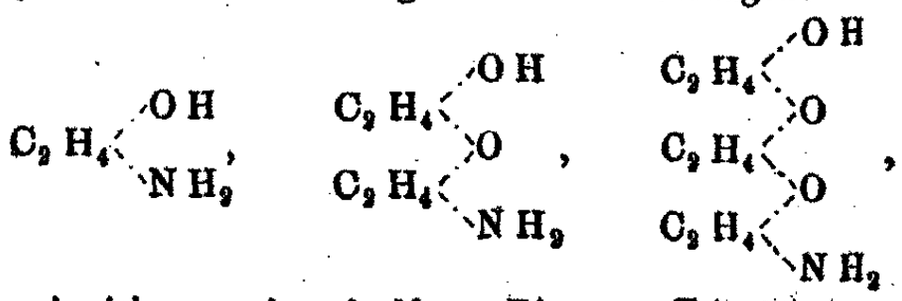
Der Vorsitzende: **A. W. Hofmann.**

Mittheilungen.

56. H. F. Morley: Ueber methylirte Dioxäthylenamine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVI.)

Vor 20 Jahren erhielt Wurtz [1]) durch die Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniaklösung die drei Verbindungen:



welche er beziehungsweise als Mon-, Di- resp. Trioxäthylenamin bezeichnete; auch bei Anwendung des Aethylenchlorhydrins gelang es ihm die zwei erstgenannten Verbindungen darzustellen. Endlich zeigte er, dass man, von dem dritten Körper ausgehend, mit Hülfe des Chlorhydrins zum Tetr-, Pent- und sogar Heptoxäthylenamin gelangen kann.

Schon damals verglich Strecker [2]) das Cholin mit diesen Basen, jedoch erst fünf Jahre später zeigte Baeyer [3]), dass das Neurin Trimethyloxäthylammoniumhydrat sein muss, welche Ansicht bald darauf von Wurtz [4]) durch die Synthesen aus Trimethylamin und Aethylenchlorhydrin beziehungsweise Aethylenoxyd bestätigt wurde. Zu derselben Zeit wies Dybkowsky [5]) nach, dass Neurin mit dem Cholin identisch sei. Wurtz hat ferner die entsprechende Aethylverbindung aus Triäthylamin und Aethylenoxyd und das dem Neurin isomere Monoxamylenamin dargestellt [6]). Es sind dies sämmtliche bis jetzt bekannte Oxäthylenamine, welche der Fettreihe [7]) angehören; bisher hat noch Niemand versucht, die fehlenden Zwischenglieder darzustellen, dieser Umstand hat mich veranlasst, die Einwirkung von Mono- und Dimethylamin auf Chlorhydrin zu studiren.

Monomethyldioxäthylenamin.

Es wurden 17 g Chlorhydrin (nach Carius aus Chlorschwefel und Glycol bereitet; die Ausbeute betrug etwas über 50 pCt.) mit einer überschüssigen Methylaminlösung mehrere Stunden in geschlossenen

---

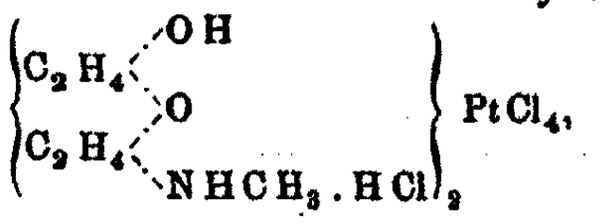
[1]) Ann. Chem. Pharm. 114, 51; 121, 226.
[2]) Compt. rend. 52, 1270.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 140, 306; 142, 322.
[4]) Ebendas. Suppl. VI, 116, 197.
[5]) Journ. f. pr. Chem. C, 191.
[6]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 88.
[7]) Oxäthenanilin, Oxäthentoluidin u. s. w. hat Demole kennen gelehrt: diese Berichte VII, 1024; VIII, 686.

Röhren auf 100° erhitzt. Um das gebildete chlorwasserstoffsaure Methylamin zu entfernen, wurde der Röhreninhalt mit Silberoxyd gekocht bis kein Methylamin mehr entwich; ich versetzte alsdann mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und verdampfte die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade.

Es hinterblieb ein Syrup, welcher durchaus nicht krystallisiren wollte. Beim Wiederauflösen in Wasser schied sich etwas Silberchlorid aus; nach dem Entfernen desselben erwies sich die Lösung als vollständig silberfrei und wurde wieder zur Trockne eingedampft. Der Syrup wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid gefällt. Der ölartige Niederschlag, welcher allmählig erstarrte, wurde in Wasser gelöst und theilweise durch Alkohol gefällt; nach Entfernung der zunächst entstandenen, öligen Fällung setzte ich unter Umrühren allmählig Alkohol zu und erhielt auf diese Weise eine Menge kleiner Krystalle. Diese wurden nochmals in Wasser gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt, worauf prachtvolle, orangerothe Prismen anschossen, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

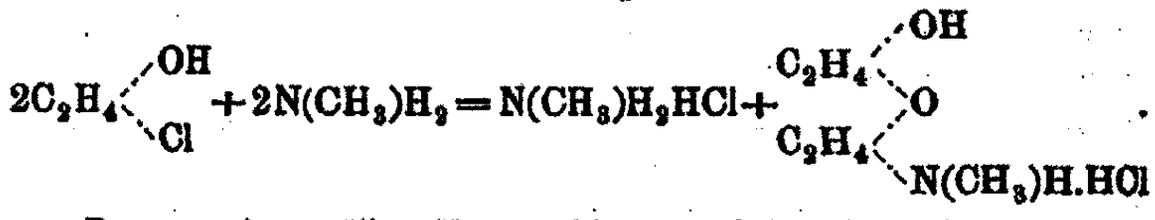
	Ber. für $C_{10}H_{28}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden
Pt	30.31 pCt.	30.15 pCt.
C	18.46 -	18.82 -
H	4.31 -	4.65 -
N	4.31 -	4.34 - .

Der Körper ist also das Platinsalz des Methyldioxäthylenamins:



$$\left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\begin{matrix} \diagup OH \\ \rightarrow O \\ \diagdown NHCH_3.HCl \end{matrix}\right\}_2 PtCl_4,$$

und die Reaction verläuft offenbar folgendermaassen:



$$2C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2N(CH_3)H_2 = N(CH_3)H_2HCl + \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\begin{matrix} \diagup OH \\ \rightarrow O \\ \diagdown N(CH_3)H.HCl \end{matrix}.$$

Der erwähnte ölige Niederschlag wurde nach und nach fest, schmolz aber immerhin unterhalb 100°. Er enthält 29.89 pCt. Platin, wonach er wesentlich aus derselben Verbindung besteht.

Dimethyldioxäthylenamin.

20 g Chlorhydrin wurden mit Dimethylaminlösung auf 100° erhitzt; die resultirende Flüssigkeit wurde in ähnlicher Weise mit Silberoxyd behandelt. Das salzsaure Salz der neuen Base ist ebenfalls ein dicker Syrup, aus dessen alkoholischer Lösung durch Platinchlorid ein starres

Platinsalz ausgefällt wird, welches sich aus heissem, verdünnten Alkohol in kleinen, gelben Krystallen ausscheidet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden
Pt	29.05 pCt.	28.71 pCt.
C	21.24 -	20.99 -
H	4.72 -	4.95 -
N	4.13 -	4.42 -

Der Körper ist also Dimethyldioxäthylenchloroplatinat:

$$\left\{\begin{matrix} C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ O \\ N(CH_3)_2HCl \end{matrix} \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}_2 PtCl_4.$$

---

57. G. Magatti: Ueber die Oxydation substituirter Phenole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVII.]

(Eingegangen am 12. Januar 1880; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner Mittheilung über die Aethylenäther der Pyrogallussäure [1]) führte ich an, dass ich durch die Oxydation des Paradiphenols einen Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6H_4O \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_4O, \end{matrix}$$

also das einfachste Cedriret erwartete.

Schon damals erwähnte ich, dass durch die Oxydation des genannten Diphenols eine braune, amorphe Substanz entsteht, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe auflöst. Jedoch war es mir nicht möglich, den Körper in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, auch zeigte es sich, dass die Oxydationsmittel nicht immer dieselbe Wirkung hatten: so zum Beispiel wirkt Kaliumbichromat auf eine kalte Lösung von Diphenol in Eisessig anders als auf eine warme; im ersteren Falle entsteht die oben erwähnte Substanz, im zweiten ein ebenfalls amorpher, brauner Körper, der indess von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst, sondern geschwärzt wird. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium giebt eine alkoholische Lösung von Diphenol einen amorphen, violetten Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels verwandelt die violette Substanz in einen gelben, eben-

[1]) Diese Berichte XII, 1860.

falls amorphen Körper. Salpetersäure wirkt auf eine Diphenollösung in Eisessig nicht oxydirend ein.

Hiernach erschien es mir zweifelhaft, ob die Untersuchung der Oxydationsprodukte des Diphenols zu befriedigenden Resultaten führen würden, und ich versuchte desshalb die Oxydation eines substituirten Diphenols.

Zur Darstellung eines gebromten Diphenols wurde eine warme Lösung von Paradiphenol in viel Eisessig solange mit Brom versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Die Reaction wird durch stärkeres Erwärmen unterstützt. Schon beim Kochen trübt sich die Lösung und scheidet eine bromhaltige Verbindung in verfilzten Nadeln aus, welche mit Eisessig ausgewaschen, zwischen Papier gepresst und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. So gereinigt, besitzt der neue Körper den Schmelzpunkt 264° (uncorr.) und erwies sich durch die folgende Analyse als Tetrabromdiphenol.

	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	28.68	29.17	29.26	—
H	1.19	1.29	1.35	—
Br	63.71	—	—	63.87
O	6.39	—	—	—
	100.00.			

Tetrabromdiphenol ist schwierig in Aether, Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser, leicht in Alkalien löslich.

Unter der Annahme, dass sich das Brom auf beide Benzolreste im Diphenyl gleichmässig vertheilt habe, würde dem Tetrabromdiphenol folgende Formel:

$$OH . Br_2 . (C_6H_2) --- (C_6H) . Br_2 . OH,$$

zukommen.

Wird ein Gemisch von Tetrabromdiphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 2 Stunden digerirt und das Reactionsprodukt mit verdünnter Natronlauge behandelt, so hinterbleibt eine weisse Substanz, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig, (in denen sie schwer löslich ist) in schönen, weissen, bei 245° (uncorr.), schmelzenden Nadeln auftritt.

Der Bromgehalt des neuen Körpers ergab sich zu

		Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4Br_4$
Br	54.91	54.61 pCt.

Der berechnete Werth entspricht einer Acetylverbindung von der Formel:

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_2Br_2O.CO.CH_3 \\ C_6H_2Br_2O.CO.CH_3 \end{matrix}\right.$$

Unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel zeigt auch das Tetrabromdiphenol ein meist verschiedenes Verhalten. Eine Lösung von

Tetrabromdiphenol in Eisessig giebt mit Kaliumbichromat versetzt einen amorphen, röthlichen Niederschlag; eine ähnliche Fällung entsteht in derselben Lösung auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure; eine alkalische Lösung von Tetrabromdiphenol giebt mit Ferricyankalium eine blaue, amorphe Fällung. Bromwasser ruft einen schmutzig-braunen Niederschlag hervor, und ein ähnlicher Körper wurde bei der Bromirung von Diphenol in verdünnter Essigsäure beobachtet. Alle diese Niederschläge zeigen dasselbe Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, indem sie sich mit schön violetter, bald ins Braune übergehender Färbung auflösen, konnten aber insgesammt nicht in analysirfähigem Zustand erhalten werden; dagegen gelangte man in folgender Weise zu einem wohlcharakterisirten Produkt: eine 95° heisse Lösung von 3 g Tetrabromdiphenol in 100 g Eisessig wurde mit einigen Tropfen rother, rauchender Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich tiefroth und schied beim Erkalten Krystallschuppen aus, die im durchfallenden Lichte dunkelrothbraun, im auffallenden schön stahlblau erscheinen und bei 100° getrocknet die folgenden analytischen Werthe lieferten:

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{12}H_4Br_4O_2$
C	28.81	—	28.80
H	1.35	—	0.80
Br	—	64.44	64.60
O	—	—	5.80
			100.00.

Der Körper ist unschmelzbar, verbrennt schwer auf dem Platinblech, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine schön violette Lösung, welche auf Wasserzusatz einen ziegelrothen Niederschlag abscheidet, der bis jetzt nicht näher untersucht wurde. Die Verbindung $C_{12}H_4Br_4O_2$ ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure einige Stunden bei 100° digerirt, entfärbt er sich und verwandelt sich schliesslich in das bei 264° (uncorr.) schmelzende Tetrabromdiphenol zurück, während eine Oxydation der schwefligen Säure stattfindet.

Dem Verhalten des Körpers $C_{12}H_4Br_4O_2$, giebt die folgende Constitutionsformel Ausdruck, welcher die Formel des Cedrirets als Analogon an die Seite gestellt ist:

Tetrabromdiphenolchinon	Cedriret
$C_6H_2Br_2O$	$C_6H_2(OCH_3)_2O$
⋮ ⋮	⋮ ⋮
$C_6H_2Br_2O$	$C_6H_2(OCH_3)_2O$.

Ob der Bromkörper und das Cedriret hinsichtlich der Stellung der substituirten Gruppen am Benzolrest völlige Analogie aufweisen, bleibt noch dahingestellt. Als eine dem beschriebenen Bromkörper

ähnliche Verbindung ist vielleicht die von Kämmerer und Benzinger[1]) aus Trijodphenol erhaltene Substanz anzusprechen, doch liegt keine weitere Mittheilung über die Constitution dieses Körpers vor.

Die Darstellung und Oxydation eines gechlorten Diphenols gelingt ebenfalls sehr leicht. Wird Diphenol in viel Eisessig suspendirt, der Einwirkung eines Chlorstroms unterworfen, so löst es sich nach kurzer Zeit, und alsbald scheidet sich, unter Temperaturerhöhung, ein chlorhaltiger Körper in reichlicher Menge aus. Die nach dem Abfiltriren des neuen Körpers hinterbleibenden Mutterlaugen geben, mit Chlor behandelt, weitere Mengen der in Rede stehenden Substanz. Letztere erhält man durch Auswaschen mit Eisessig und durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol, in Gestalt schöner, durchsichtiger Nadeln, die bei 233° (uncorr.) schmelzen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab Werthe, die ihn als Tetrachlordiphenols erkennen lassen:

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_4O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	44.71	45.43	—
H	1.86	1.96	—
Cl	43.47	—	43.59
O	9.96	—	—
	100.00.		

In Analogie der für das Tetrabromdiphenol aufgestellten Formel würde dem Chlorkörper die Constitution

$$OH\,Cl_2\,H_2\,C_6 \cdots C_6\,H_2\,Cl_2\,OH$$

zukommen.

Die Oxydation des Tetrachlordiphenols wird ebenso ausgeführt, wie die der entsprechenden Bromverbindung. Die mit wenig rauchender Salpetersäure versetzte Lösung von Tetrachlordiphenol in Eisessig scheidet sogleich Krystallschuppen aus, die im durchfallenden Licht dunkelroth, im auffallenden schön violett erscheinen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	45.19	45.00
H	1.17	1.25
Cl	—	43.75
O	—	10.00
		100.00.

Den berechneten Werthen liegt die Formel $C_{12}H_4Cl_4O_2$ zu Grunde, so dass die Verbindung als ein Tetrachlordiphenylchinon aufgefasst werden kann. Sie ist unschmelzbar und unlöslich in den ge-

[1]) Diese Berichte XI, 557.

wöhnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure dagegen löst sie sich mit schmutzig blutrother Farbe auf; erwärmt man diese Lösung langsam bis 110°, so tritt Entfärbung ein, und es scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Substanz aus. Das Tetrabromdiphenylchinon zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure ein ähnliches Verhalten.

Ueber weitere Versuche, das Diphenol und Substitutionsprodukte desselben in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel, resp. das Verhalten dieser Oxydationsprodukte gegen concentrirte Schwefelsäure zu prüfen, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Mittheilung berichten zu können.

---

58. M. Dennstedt: Einige Derivate des Parabromanilins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVIII.)

Folgende Derivate des bei 63° schmelzenden Bromanilins sind von mir im Laufe des letzten Semester dargestellt und näher untersucht worden:

Bromphenylurethan, erhalten durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Bromanilin in einer Lösung von wasserfreiem Aether. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Substanz stellte weisse, verfilzte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 84—85° dar, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Werthe:

		Theorie	Gefunden
C_9	108	44.26	44.29
H_{10}	10	4.10	4.19
N	14	5.74	—
O_2	32	13.11	—
Br	80	32.79	—
	244	100.00.	

Bromphenylcyanat, erhalten durch Destillation des Bromphenylurethans mit wasserfreier Phosphorsäure aus dem Oelbade. Die Reinigung der Substanz erfolgt am leichtesten durch Destillation. Sie schmilzt bei 39°, siedet bei 226° und ist leicht löslich in Aether. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie	Gefunden
C_7	84	42.42	42.35
H_4	4	2.02	2.13
N	14	7.07	—
O	16	8.08	—
Br	80	40.40	—
	198	99.99.	

Bromphenylmethylurethan. Löst man das Cyanat in Methylalkohol und krystallisirt die nach dem Vordampfen des letzteren zurückbleibende Krystallmasse aus Aethylalkohol um, so erhält man das Methylurethan des Bromanilins in weissen, bei 124° schmelzenden, in Aether und Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Werthe:

		Theorie	Gefunden
C_8	96	41.74	42.00
H_8	8	3.48	3.69
O_2	32	13.91	—
N	14	6.09	—
Br	80	34.78	—
	230	100.00.	

Bromphenyldicyanat. Wird das auf dem Wasserbade geschmolzene Bromphenylcyanat mit einem mit Triäthylphosphin benetzten Glasstabe berührt, so erstarrt dasselbe alsbald zu einer Krystallmasse, die aus absolutem Aether, in welchem sie nur nach längerem Kochen in geringer Menge löslich ist, umkrystallisirt, kleine, schön irisirende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 199° darstellt.

Die Substanz ist analog dem von A. W. Hofmann [1]) gefundenen Verhalten des Phenylcyanates als Bromphenyldicyanat aufzufassen.

Die procentische Zusammensetzung der Substanz ist identisch mit dem Bromphenylcyanat:

		Theorie	Gefunden
C_{14}	168	42.42	42.31
H_8	8	2.02	2.06
N_2	28	7.07	—
O_2	32	8.08	—
Br_2	160	40.40	—
	396	99.99.	

Das Verhalten der Substanz gegen Alkohol und Ammoniak bestätigte, dass man es mit der dimolekularen Verbindung zu thun habe.

Kocht man nämlich dieselbe längere Zeit mit absolutem Alkohol, bis sie sich in demselben gelöst hat, so krystallisiren nach dem Erkalten feine, weisse Krystallnadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether bei 153° schmelzen. Die Analyse bestimmte den Körper als **Dibromphenylallophansäureäthyläther**,

$$CO\begin{cases} N \cdot C_6H_4Br \cdot COOC_2H_5 \\ NH \cdot C_6H_4Br \end{cases}$$

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 57 u. diese Berichte IV, 246.

		Theorie	Gefunden
C_{16}	192	43.44	43.64
H_{14}	14	3.17	3.40
O_3	48	10.86	—
N_2	28	6.34	—
Br_2	160	36.19	—
	442	100.00.	

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Aether, wie auch in Alkohol; längere Zeit jedoch mit letzterem in Berührung nimmt sie noch ein Molekül desselben auf und verwandelt sich in das Bromphenylurethan.

Dibromphenylbiuret. Uebergiesst man das fein gepulverte Dicyanat mit alkoholischem Ammoniak und lässt es einige Zeit stehen, so wird die Substanz wesentlich verändert. Das Reactionsprodukt ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Es beginnt bei ca. 240° ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren und zersetzt sich bei 280° unter Schwärzung. Die Analyse führte zu folgenden, die Zusammensetzung

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_4Br \\ NH \end{cases} CO\begin{cases} NH \\ NH \cdot C_6H_4Br \end{cases}$$

bestätigenden Zahlen:

		Theorie	Gefunden
C_{14}	168	40.68	40.92
H_{11}	11	2.66	2.83
O_2	32	7.75	—
N_3	42	10.17	—
Br_2	160	38.74	—
	413	100.00.	

Bromphenylsenföl. Diese Verbindung ist bereits im Jahre 1869 von W. Otto [1]) durch Destillation des Dibromphenylsulfoharnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Die Bildung dieses Sulfoharnstoffs geht ausserordentlich langsam vor sich, ich habe 40 g Bromanilin mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung 8 Tage lang erhitzt, ohne dass die Schwefelwasserstoffentwicklung merklich nachgelassen hätte, erst wenn die Reaction längere Zeit vor sich gegangen ist, scheiden sich beim Erkalten Krystallnadeln des Sulfoharnstoffs ab. Weit energischer verläuft die Reaction, wenn man zu der Lösung einige Cubikcentimeter einer mässig concentrirten Natronlauge hinzufügt; es entwickeln sich beim Kochen alsbald Ströme von Schwefelwasserstoff und nach Verlauf einer Stunde

[1]) W. Otto, diese Berichte II, 408.

setzen sich schon in der siedenden Flüssigkeit grosse Mengen des Sulfoharnstoffs in weissen Krystallnadeln ab, nach 6 bis 8 Stunden ist die Reaction vollständig beendigt. Welche Rolle die Natronlauge in diesem Falle spielt, muss ich unentschieden lassen, es erscheint mir jedoch wahrscheinlich, dass die Wirkung derselben insofern eine übertragende ist, als sich zunächst bromphenylsulfocarbaminsaures Natrium und aus diesem mit Bromanilin der Sulfoharnstoff und Natriumsulfhydrat bildet, das letztere zerfällt mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Natriumhydroxyd, welches dann von Neuem dieselbe Rolle spielt:

$$C_6H_4Br.NH_2 + CS_2 + NaOH = CS\begin{cases}NH.C_6H_4Br\\SNa\end{cases} + H_2O$$

$$CS\begin{cases}NH.C_6H_4Br\\SNa\end{cases} + C_6H_4BrNH_2 = CS\begin{cases}NH.C_6H_4Br\\NH.C_6H_4Br\end{cases} + NaSH$$

$$NaSH + H_2O = H_2S = NaOH.$$

Aus dem Bromphenylsenföl habe ich folgende Verbindungen dargestellt.

Monobromphenylsulfoharnstoff entsteht durch Behandlung des Senföls mit alkoholischer Ammoniaklösung. Derselbe stellt in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlösliche, bei 183° schmelzende Krystallnadeln dar, deren Analyse zu folgenden Zahlen führte.

		Theorie	Gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	36.36	37.01	36.38	36.36
H_7	7	3.03	3.48	3.54	3.21
N_2	28	12.12	—	—	—
S	32	13.86	—	—	—
Br	80	34.36	—	—	—
	231	100.00.			

Phenylbromphenylsulfoharnstoff, dargestellt durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Bromphenylsenföls mit Anilin. Weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 158°, ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

		Theorie	Gefunden
C_{13}	156	50.82	50.74
H_{11}	11	3.58	3.77
N_2	28	9.12	—
S	32	10.42	—
Br	80	26.06	—
	307	100.00.	

Halbgeschwefeltes Bromphenylurethan erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des Bromphenylsenföls mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120°. In reinem Zustande stellt diese

Verbindung feine, weisse, etwas gelblich gefärbte Krystallnadeln dar, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether bei 105° schmelzen.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

		Theorie	Gefunden
C_9	108	41.54	41.58
H_{10}	10	3.85	4.04
N	14	5.38	—
O	16	6.15	—
S	32	12.31	—
Br	80	30.77	—
	260	100.00.	

Geschwefeltes Bromphenylurethan, erhalten durch Erhitzen von Aethylmercaptan mit Bromphenylsenföl im geschlossenen Rohr auf 140°. Aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in mikroskopischen Krystallen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohl und Aether, bei 89° schmelzend. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Theorie	Gefunden
C_9	108	39.13	39.36
H_{10}	10	3.62	3.60
S_2	64	23.19	—
N	14	5.07	—
Br	80	28.99	—
	276	100.00.	

Isocyanmonobromphenylchlorid. Auch dem Chlor gegenüber verhält sich das Bromphenylsenföl vollständig analog dem Phenylsenföl, aus welchem bekanntlich E. Sell und G. Zierold [1]) durch Behandeln mit Chlor das Isocyanphenylchlorid dargestellt haben.

Das Isocyanmonobromphenylchlorid ist eine gelblich gefärbte, schwere, bei 255—256° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zu folgenden Zahlen führte:

		Theorie	Gefunden
C_7	84	33.20	33.42
H_4	4	1.58	1.71
N	14	5.53	—
Br	80	31.62	—
Cl_2	71	28.07	—
	253	100.00	—

Das Verhalten des neuen Körpers ist vollständig analog dem Isocyanphenylchlorid; ich erwähne daher nur das Produkt der Einwirkung desselben auf Bromanilin. Aus verdünntem Alkohol umkry-

[1]) E. Sell u. G. Zierold, diese Berichte VII, 1228.

stallisirt erhält man es in wohl ausgebildeten Krystallen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse sagte, dass es das salzsaure Salz eines Isomeren des Tribromphenylguanidins sei:

$$C_6H_4BrNC\begin{cases}NH\,.\,C_6H_4Br\\NH\,.\,C_6H_4Br\end{cases}.HCl.$$

		Theorie	Gefunden
C_{19}	228	40.68	40.93
H_{15}	15	2.68	3.05
N_3	42	7.49	—
Br_3	240	42.82	—
Cl	35.5	6.33	—
	560.5	100.00.	

Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base stellt eine weisse, klebrige Materie dar, welche krystallisirt zu erhalten mir nicht gelungen ist.

Doch erhält man durch Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid ein in schönen, hellgelben Plättchen krystallisirendes Platinsalz, welchem nach der Analyse folgende Zusammensetzung zukommen würde:

$$C_6H_4BrNC\begin{cases}NH\,.\,C_6H_4Br\\NH\,.\,C_6H_4Br\end{cases}.HCl\,.\,PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden	
Pt	21.93 pCt.	22.05	22.00 pCt.

Aethenyldibromphenyldiamin.

Analog der Darstellung des Aethenyldiphenyldiamins von A. W. Hofmann[1]) liess ich auf Bromanilin und Eisessig Phosphortrichlorid einwirken. Nach dem man das einige Zeit auf c. 160° erwärmte Reactionsprodukt mit heissem Wasser digerirt hat, fällt aus dem klaren, erkalteten Filtrat durch Uebersättigen mit Ammoniak die entstandene Base als weisses, dickflüssiges Liquidum, dass nicht in den krystallisirten Zustand überging. Ich musste mich daher darauf beschränken, das salzsaure Salz und das Platinsalz zu analysiren. Das erstere, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte folgende Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}C_2H_3\\(C_6H_4Br)_2\\H\end{matrix}\Big\}N_2\,.\,HCl$$

		Theorie	Gefunden	
C_{14}	168	41.53	41.45	—
H_{13}	13	3.21	3.19	—
Br_2	160	39.56	—	—
N_2	28	6.92	—	—
Cl	35.5	8.78	—	8.90
	404.5	100.00.		

[1]) Akd. zu Berlin, Sitzungsber. 1865, S. 649.

Die Analyse des Platinsalzes ergab Werthe, welche auf folgende Zusammensetzung hinweisen:

$$(C_{14}H_{12}Br_2N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden	
Pt	17.19 pCt.	16.94	17.22 pCt.

Formobromanilid.

Digerirt man Monobromanilin mit der berechneten Menge Ameisensäureäthyläther im geschlossenen Rohr einige Stunden bei 100°, so setzen sich die beiden Substanzen zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit um, die beim Ausgiessen aus dem Rohr alsbald zu einer prachtvollen Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus heissem Wasser, wobei man es aus letzterem in langen weissen, spiessigen Krystallnadeln erhält, kann die Substanz leicht rein erhalten werden. Sie schmilzt dann bei 119°, ist unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auch durch directe Bromirung des Formanilids, indem man die entsprechende Menge Brom in Wasser gelöst zu dem in Wasser vertheilten Formanilid in dünnem Strahl zufliessen lässt, kann das Formobromanilid gewonnen werden.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Theorie		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	84	42	42.06	42.27	—
H_6	6	3	3.51	3.55	—
N	14	7	—	—	—
Br	80	40	—	—	39.71
O	16	8	—	—	—
	200	100.			

Beim langsamen Verdunsten einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des Formobromanilids setzten sich grosse, diamantglänzende Krystalle ab, die einer krystallographischen Untersuchung unterworfen, folgende Resultate ergaben:

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an mit einem Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.9075 : 1 : 1.2758.$$

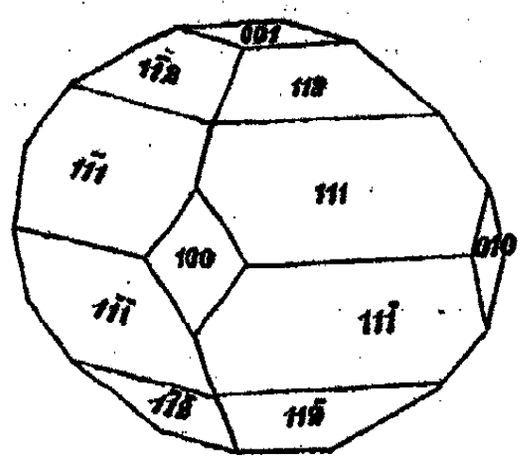
Das Axenverhältniss ist berechnet aus

$$\bar{1}11\hat{}\bar{1}\bar{1}1 = 72^\circ\ 58' \text{ und}$$
$$\bar{1}11\hat{}1\bar{1}1 = 81^\circ\ 52'$$

Die Krystalle sind meistens nur nach einer Seite der Axe C vollkommen ausgebildet und sind Combinationen von

(111), (001), (010), (100).

Bei einigen Krystallen tritt ausserdem (112) auf.



Parallel der Fläche 001 findet vollkommene Spaltbarkeit statt; eine Spaltungslamelle zeigt im Axenwinkelapparat in Oel kein Axenbild, sondern nur, sobald die Spaltungsrichtung senkrecht zur Axe des Fernrohrs steht, Interferenzcurven, welche symmetrisch zu 100 und 010 liegen. Hierdurch wird die rhombische Symmetrie bestätigt.

Winkeltabelle:

Beobachtet		Berechnet
$\bar{1}11\,\hat{}\,\bar{1}\bar{1}1$	$= 72^\circ\ 58'$	
$\bar{1}\bar{1}1\,\hat{}\,1\bar{1}1$	$= 81\ \ 52$	
$1\bar{1}1\,\hat{}\,001$	$= 62\ \ 17.3$	
$\bar{1}11\,\hat{}\,001$	$= 62\ \ 9.7$	
$\bar{1}1\bar{1}\,\hat{}\,00\bar{1}$	$= 62\ \ 14.3$	$62^\circ\ 13'.3.$
$\bar{1}\bar{1}1\,\hat{}\,001$	$= 62\ \ 16.7$	
$111\,\hat{}\,001$	$= 62\ \ 14$	
$11\bar{1}\,\hat{}\,00\bar{1}$	$= 62\ \ 15.6$	
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}\,\hat{}\,00\bar{1}$	$= 62\ \ 16.3$	
im Mittel	$= 62^\circ\ 13'.6$	
$111\,\hat{}\,11\bar{1}$	$= 55^\circ\ 31'$	$55^\circ\ 33'.4$
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}\,\hat{}\,\bar{1}\bar{1}1$	$= 55\ \ 28.3$	
im Mittel	$= 55^\circ\ 29'.6$	
$11\bar{1}\,\hat{}\,100$	$= 49^\circ\ 5'$	$49^\circ\ \ 4'$
$\bar{1}1\bar{1}\,\hat{}\,\bar{1}00$	$= 49\ \ 2.3$	
$\bar{1}\bar{1}1\,\hat{}\,\bar{1}00$	$= 49\ \ 5.7$	
im Mittel	$= 49^\circ\ \ 4'$	

An einem zweiten Krystall

$112\,\hat{}\,111$	$= 43^\circ\ 47'$	$43^\circ\ 31'.$

Die Messungen wurden ausgeführt mit dem kleinen Goniometer eines Groth-Fuess'schen Universalapparates, das Beobachtungsfernrohr nicht vergrössernd, das Collimatorfernrohr mit Websky'schem Spalt.

Thioformobromanilid, $C_6H_4Br\left\{\begin{matrix}CSH\\H\end{matrix}\right\}N$.

Aus dem Formobromanilid erhält man auf gleiche Weise wie A. W. Hofmann[1]) aus dem Formanilid das Thioformanilid gewonnen, das Thioformobromanilid.

Dieser Körper, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, stellt gelbliche, wohl ausgebildete Krystallnadeln dar, welche in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich sind und bei 189—190° unter Schwefelwasserstoffentwicklung schmelzen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

		Theorie	Gefunden
C_7	84	38.89	38.56
H_6	6	2.78	2.94
Br	80	37.04	—
S	32	14.81	—
N	14	6.48	—
	216	100.00.	

Bromphenylglycocoll, $\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_4Br\\ \vdots\\ COOH.\end{matrix}$

Bringt man nach dem zuerst von Schultzen und Nencki[2]) angewendeten Verfahren zur Darstellung des Phenylglycocolls, 2 Mol. Bromanilin mit 1 Mol. Monochloressigsäure, beide in ätherischer Lösung zusammen und digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade, so bleibt nach Verdunsten des Aethers eine schöne Krystallmasse zurück, die aus monochloressigsaurem Bromanilin und dem überschüssigem Bromanilin besteht. Fügt man nun zu der Masse kochendes Wasser und kocht kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten eine weisse Krystallmasse aus, die jedoch von so grosser Unbeständigkeit ist, dass sich der zuerst ausgefallene Theil bereits gebräunt oder in ein braunes Oel verwandelt hat, ehe die Flüssigkeit vollkommen erkaltet ist. Ich habe die Substanz in der Weise vor der Zersetzung zu schützen gesucht, dass ich die Lösung nach dem Aufkochen mit Wasser auf einzelne Uhrgläser filtrirt habe, auf welchen sich nach dem Reiben mit einem Glasstabe in kurzer

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XI, 333.
[2]) Schultzen und Nencki, diese Berichte II, 570.

Zeit die Substanz vollkommen weiss abschied. Nach möglichst beschleunigtem Filtriren und Auswaschen mit Wasser, habe ich die Substanz noch einmal auf gleiche Weise aus Wasser umkrystallisirt und so ein reinweisses Produkt erhalten, an welchem noch nichts von einer Zersetzung zu bemerken war.

Dasselbe war ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser, zeigte den Schmelzpunkt 98° und bildete ebenso wie Phenylglycocoll ein hellgrün gefärbtes Kupfersalz. Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe, die auf die Zusammensetzung des Bromphenylglycocolls stimmen.

		Theorie	Gefunden
C_8	96	41.74	41.42
H_8	8	3.48	3.75
N	14	6.09	—
Br	80	34.78	—
O_2	32	13.91	—
	230	100.00.	

Bromanilid des Phenylglycocolls oder Dibromphenyloxäthylenharnstoff $\begin{matrix} CH_2.NH.C_6H_4Br \\ | \\ CO\,NH.C_6H_4Br. \end{matrix}$

Beim Aufkochen des monochloressigsauren Bromanilins mit überschüssigem Bromanilin hatte sich, wie dies auch Paul J. Meyer[1]) bei der Darstellung des Phenylglycocolls beobachtete, ein dickflüssiges Oel abgeschieden, welches beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in Krystallnadeln erhalten werden konnte. Derselbe Körper entsteht, wenn man 4 Mol. Bromanilin in absolutem Aether gelöst mit 1 Mol. Chloracetylchlorid zusammenbringt. Es ist das Bromanilid des Phenylglycocolls. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. In reinem Zustande stellt es weisse, mikroskopische Krystalle dar, die bei ca. 145° ohne vorheriges Schmelzen unzersetzt sublimirend, bei ca. 154° zusammenzusintern beginnen und bei 161° vollständig geschmolzen sind.

Seine Analyse gab folgende Werthe:

		Theorie	Gefunden	
			I.	II.
C_{14}	168	43.75	43.50	—
H_{12}	12	3.12	3.25	—
O	16	4.17	—	—
N_2	28	7.29	—	7.08
Br_2	160	41.67	—	—
	384	100.00.		

[1]) Paul J. Meyer, diese Berichte VIII, 1152.

Bromphenylglycocollätbyläther, $\begin{matrix} CH_2.NH.C_6H_4Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$,

entsteht, wenn man 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther mit 2 Mol. Bromanilin bis zum Eintritt der Reaction erwärmt und das entstehende Produkt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man es in sehr schönen, weissen, bei 95—96° schmelzenden Krystallnadeln. Dieselben sind unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

Die mit der Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Theorie		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	46.51	46.31	46.72
H_{12}	12	4.65	5.22	5.01
Br	80	31.01	—	—
N	14	5.43	—	—
O_2	32	12.40	—	—
	258	100.00.		

59. M. Dennstedt: Ueber die Krystallform des Orthothioameisensäurebenzyläthers.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXIX.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich der Gesellschaft Bericht erstattet über Darstellung und Eigenschaften des Orthothioameisensäurebenzyläthers. Ich habe seitdem diese Verbindung, aus Aether umkrystallisirt, in gut ausgebildeten Krystallen von 1—3 mm Durchmesser erhalten, deren glänzende Flächen sie zu einer krystallographischen Untersuchung wohl geeignet erscheinen liessen.

Vorläufige Messungen an fünf der grösseren Krystalle ergaben jedoch bei Reflexen, die nur annähernde Messungen gestatteten, für das Axenverhältniss Werthe so nahe an 1, dass es angezeigt erschien, zunächst eine optische Untersuchung vorausgehen zu lassen, um zu constatiren, ob die Krystalle isotrop, optisch ein- oder zweiaxig seien.

Die grosse Bröcklichkeit der Substanz machte jedoch die Herstellung eines optischen Präparates ausserordentlich schwierig; es gelang erst nach vieler Mühe einen allerdings nur wenig vollkommenen Schliff parallel 001 herzustellen, der zwar das Axenbild optisch zweiaxiger Krystalle mit Sicherheit erkennen, den Winkel der optischen Axen in Oel jedoch nur annähernd zu 90° bestimmen liess. Ebene der optischen Axen 100.

[1]) Diese Berichte XI, 2265.

Weitere Messungen an einem ausgesuchten Krystall von ca. 1 mm Durchmesser stellten fest, dass die Substanz im rhombischen System krystallisire; das Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.9978 : 1 : 0.9900.$$

Die kleinste Axe ist zur Verticalaxe gewählt, um den quadratischen Charakter der Form hervortreten zu lassen.

Das Axenverhältniss wurde berechnet aus

$$001\,\hat{}\,101 = 44^0\,46'.5 \text{ und } 110\,\hat{}\,100 = 44^0\,56'.2.$$

Beobachtete Formen:

(100), (010), (001), (011), (101), (021), (201).

Siehe Fig. 1 und 2.

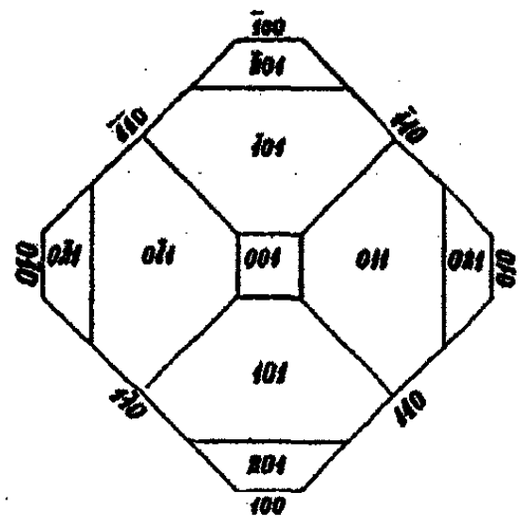


Fig. 1.

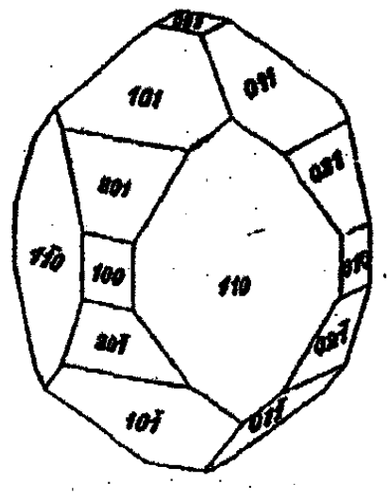


Fig. 2.

Winkeltabelle.

Zone der Axe a:

	Gemessen	Berechnet
$\bar{1}01\,\hat{}\,001$	$44^0\,46'.1$	
$001\,\hat{}\,101$	$44^0\,46'.8$	
Im Mittel	$44^0\,46'.5'$	
$101\,\hat{}\,201$	$18^0\,24'.8$	$18^0\,28'.8$
$201\,\hat{}\,100$	$27^0\,1'$	$26^0\,44'.7$
$100\,\hat{}\,20\bar{1}$	$27^0\,1'.1$	
$20\bar{1}\,\hat{}\,10\bar{1}$	$18^0\,24'.9$	$18^0\,28'.8.$

Zone der Axe b:

$011\,\hat{}\,001$	$44^0\,10'.6$	$44^0\,42'.7$
$001\,\hat{}\,0\bar{1}1$	$45^0\,1'.8$	
$0\bar{1}1\,\hat{}\,0\bar{2}1$	$18^0\,50'$	$18^0\,29'.7$
$0\bar{2}1\,\hat{}\,0\bar{1}0$	$27^0\,9'.6$	$26^0\,47'.8$
$0\bar{1}0\,\hat{}\,0\bar{2}\bar{1}$	$27^0\,4'.5$	
$0\bar{2}\bar{1}\,\hat{}\,0\bar{1}\bar{1}$	$18^0\,8'.9$	$18^0\,29'.5.$

Die Winkel zwischen $011\hat{}001 = 44^0\,10'.6$ und $001\hat{}0\bar{1}1 = 45^0\,1.8'$ sollten der rhombischen Symmetrie entsprechend einander gleich sein; die Abweichung erklärt sich aus der schlechten Oberflächenbeschaffenheit der Fläche 011.

Zone der Axe c:

	Gemessen
$110\hat{}100$	$44^0\,57'.8$
$100\hat{}1\bar{1}0$	$44^0\,54'.7$
Im Mittel	$44^0\,56'.2$
$1\bar{1}0\hat{}0\bar{1}0$	$45^0\;\;5'.5$
$0\bar{1}0\hat{}\bar{1}\bar{1}0$	$45^0\;\;-\;\;.$

Die Messungen wurden ausgeführt mit dem kleinen Goniometer eines Groth-Fuess'schen Universalapparates, das Beobachtungsfernrohr nicht vergrössernd, das Collimatorfernrohr mit Websky'schem Spalt. Die Reflexe der Flächen aus den Zonen der Axe a und der Axe c waren gut, diejenigen der Zone der Axe b theilweise weniger gut.

---

60. E. Drechsel: Zur Frage nach der Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweisskörpern.

(Eingegangen am 3. Febr. 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus den Untersuchungen von G. Salomon, H. Krause und R. H. Chittenden hat sich die Thatsache ergeben, dass in den Lösungen, welche durch Verdauung, beginnende Fäulniss oder Einwirkung verdünnter Säuren aus gewissen Eiweissstoffen entstehen, geringe Mengen von Xanthinkörpern enthalten sind. Die genannten Forscher sind der Ansicht, dass diese Xanthinkörper unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich aus den Eiweisskörpern bilden, also nicht in denselben präformirt enthalten sind, was man bei der Geringfügigkeit der gefundenen Mengen wohl vermuthen könnte; als Beweis für diese Ansicht dient ihnen namentlich der Umstand, dass es nicht gelang, aus gut ausgewaschenem Fibrin Hypoxanthin auszuziehen. Salomon [1]) konnte weder im kalten Aufguss noch im Heisswasserauszug Hypoxanthin mit ammoniakalischer Silberlösung nachweisen, und Chittenden [2]) kam zu demselben Resultate, als er Fibrin mit viel Alkohol über 15 Minuten lang mit Wasser kochte, während

---

[1]) Diese Berichte XI, 574 und XII, 95. Die Arbeit von H. Krause habe ich leider nicht im Original einsehen können.

[2]) Unters. aus dem physiol. Institt. d. Univ. Heidelberg, II, 424.

bei 12 stündigem Kochen merkliche Menge Hypoxanthin in die Lösung übergingen, „welche offenbar nicht in dem Fibrin präexistirt hatten". Wenn man aber bedenkt, dass das Fibrin bei seiner Ausscheidung andere Blutbestandtheile (weisse Blutkörperchen) nachweisslich einschliesst, und dass man durch Auskochen mit Wasser oder verdünnten Säuren nicht einmal die Aschenbestandtheile völlig aus dem Fibrin ausziehen kann, so kann man doch kaum erwarten, dass gerade das Hypoxanthin durch diese Proceduren, noch dazu bei nur 15 Minuten langem Kochen, in Lösung gebracht werden sollte. Ich möchte aber noch auf einen anderen Umstand hinweisen, der mir der Beachtung werth erscheint, und der in den bisher vorliegenden Versuchen nicht berücksichtigt worden ist. Schon vor längerer Zeit hat E. Salkowski[1]) nachgewiesen, dass aus einer leimhaltigen Lösung das Hypoxanthin durch ammoniakalische Silberlösung nicht ausgefällt werden kann, und ich habe eine ähnliche Beobachtung gemacht, als ich eine durch Kochen von Fibrin mit Wasser im Dampftopfe erhaltene, syntoninhaltige Lösung mit etwas Hypoxanthin versetzte und nun ammoniakalische Silberlösung hinzufügte; auch in diesem Falle entstand kein Niederschlag, sondern die Lösung blieb völlig klar. Möglichst gereinigtes Pepton dagegen verhinderte die Fällung nicht. Wenn also Salomon unmittelbar nach erfolgter Lösung des Fibrins in verdünnter Salzsäure noch kein Hypoxanthin nachweisen konnte, so kann dies sehr wohl daran gelegen haben, dass ein Körper vorhanden war, welcher die Ausfällung verhinderte, der aber bei längerer Behandlung mit Salzsäure zerstört wurde. Jedenfalls müsste, bevor man der Ansicht Salomon's, dass sich das Hypoxanthin erst bei längerer Behandlung des Fibrins mit Salzsäure bildet, zustimmen kann, erst nachgewiesen werden, dass kleine Mengen Hypoxanthin, welche der fraglichen Lösung zugesetzt werden, auch wieder völlig durch die benutzten Reagentien gefällt werden. Chittenden endlich giebt an, dass er aus den von 24 Eiern durch Kochen mit Essigsäure erhaltenen Albumin durch Kochen mit Wasser kein Hypoxanthin habe ausziehen können, dass aber die saure Mutterlauge eine geringe Menge davon enthalten habe, sowie dass bei der Verdünnung des betreffenden Albumins Hypoxanthin entstanden sei. Er schliesst hieraus, dass die erstgenannte kleine Menge von Xanthinkörpern im Ei schon enthalten gewesen sei; aber warum könnte sich diese nicht auch bei der Coagulation gebildet haben? Wenn man der Ansicht von Salomon beipflichtet, so kann man diese Möglichkeit doch kaum in Abrede stellen. Bezüglich des Verhaltens des coagulirten Eiweisses bleibt Chittenden den Nachweis schuldig, dass das Eiweiss bei der Coagulation nicht im Stande ist, kleine Mengen von Hypoxanthin mit niederzureissen,

[1]) Pflüger's Archiv IV, 94.

eine Möglichkeit, die jedenfalls bei diesen Versuchen in Betracht gezogen werden muss. Nach alledem scheint mir die Frage nach der Entstehung der Xanthinkörper und Eiweisskörper noch nicht endgültig entschieden zu sein; je grösser aber die Wichtigkeit derselben ist, um so weniger habe ich geglaubt, mit obigen Einwänden und Bedenken zurückhalten zu sollen.

Leipzig, den 1. Februar 1880.

---

61. A. Geuther: Ueber das Verhalten der Monochlortetracrylsäure beim Schmelzen.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 3. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 19. Heft des XII. Jahrgangs dieser Berichte, S. 2337, sagt Hr. Georg W. A. Kahlbaum in einer Anmerkung: „die Angabe von Geuther, dass sich die Monochlortetracrylsäure beim Schmelzen unter Abgabe von Salzsäure zersetzt, kann ich nicht bestätigen, ein in der Richtung gemachter Versuch lieferte ein negatives Resultat.

Hier liegt ein Irrthum vor. Im VI. Bd. der „Jenaischen Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft“ S. 564 habe ich von der Monochlortetracrylsäure wörtlich folgendes angeführt: „Diese Säure bildet farblose, lange, stark lichtbrechende, nadel- oder säulenförmige, monokline Krystalle, welche bei 94° unverändert schmelzen und zwischen 206 und 211° destilliren. Dabei findet theilweise Zersetzung statt, indem unter bemerkbarem Salzsäureaustritt eine niedrig schmelzende oder flüssige Substanz gebildet wird. Das etwas schmierig erscheinende Destillat schmilzt bei 89°“.

Das „Dabei“ des vorletzten Satzes bezieht sich natürlich nur auf „Destilliren“ und nicht auf „unverändert schmelzen“.

Jena, im Februar 1880.

---

62. F. Beilstein: Ueber Dinitroparatoluidin.

(Eingegangen am 5. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Nitriren von *p*-Acettoluid, $C_7H_7.NH(C_2H_3O)$, stellten Kuhlberg und ich[1]) ein Dinitroderivat dar, das beim Verseifen ein bei 166° schmelzendes Dinitrotoluidin lieferte. Fast gleichzeitig erhielt Tiemann[2]) durch Reduction von Trinitrotoluol ein Dinitrotoluidin, das bei 168° schmolz. Da Tiemann auch für das nach unserem Verfahren bereitete Dinitrotoluidin den Schmelzpunkt 168°

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.
[2]) Diese Berichte III, 218.

beobachtete, so hielt man die nach beiden Verfahren dargestellten Körper für identisch. Die genauere Kenntniss der Constitution von Körpern aus der aromatischen Reihe, welche uns gegenwärtig zu Gebote steht, gestattet nun leicht nachzuweisen, dass die bis in die neuste Zeit[1]) festgehaltene Meinung von der Identität beider Dinitrotoluidine eine irrige ist.

Beim Nitriren von *p*-Toluidin entsteht bekanntlich[2]) zunächst *m*-Nitro-*p*-toluidin, $C_6H_3.\underset{(1)}{CH_3}.\underset{(3)}{NO_2}.\underset{(4)}{NH_2}$. Da eine neueintretende Nitrogruppe sich zu der schon vorhandenen in die *m*-Stellung begiebt, so kann dem durch Nitriren von *p*-Toluidin bereiteten Dinitrotoluidin nur die Constitution $C_6H_3.\underset{(1)}{CH_3}.\underset{(3)}{NO_2}.\underset{(4)}{NH_2}.\underset{(5)}{NO_2}$ zukommen.

Aus der bekannten Formel des Dinitrotoluols $C_6H_3.\underset{(1)}{CH_3}.\underset{(2)}{NO_2}.\underset{(4)}{NO_2}$ folgt aus dem gleichen Grunde für das Trinitrotoluol die Constitution $C_6H_2.\underset{(1)}{CH_3}.\underset{(2)}{NO_2}.\underset{(4)}{NO_2}.\underset{(6)}{NO_2}$. Nimmt man nun an, die Reduction des Trinitrotoluols vollziehe sich in derselben Weise wie jene des Dinitrotoluols, d. h. es wird zunächst die Nitrogruppe an der *p*-Stelle reducirt, so resultirt für das neue Dinitrotoluidin die Formel $C_6H_2.\underset{(1)}{CH_3}.\underset{(2)}{NO_2}.\underset{(4)}{NH_2}.\underset{(6)}{NO_2}$. Allein wenn man auch letztere Folgerung einstweilen für unbewiesen hält[3]), so ergiebt eine Vergleichung der für beide Dinitrotoluidine aufgestellten Formel doch sofort, dass von einer Identität nicht die Rede sein kann. Im Dinitrotoluidin aus *p*-Toluidin sind die Stickstoffatome benachbart gruppirt, in jenem aus Trinitrotoluol aber symmetrisch.

Um diese theoretische Folgerung durch den Versuch zu bekräftigen, hätte ich Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden Dinitrotoluidine aufsuchen können. Da aber vorläufige Versuche keine besonders in die Augen fallende Unterschiede erkennen liessen, so wählte ich den viel beweisenderen Weg der Oxydation. Im Folgenden möge das Dinitrotoluidin aus *p*-Toluidin als benachbartes (*v*)-*m*-Dinitro-*p*-toluidin, jenes aus Trinitrotoluol als symmetrisches (*s*)-Dinitrotoluidin bezeichnet werden.

Darstellung von *s*-Dinitrotoluidin. Das Verfahren von Tiemann gab mir nur eine geringe Ausbeute. Ich fand es viel vortheilhafter 1 Thl. Trinitrotoluol mit 2 Thl. Weingeist anzurühren und dazu allmälich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer conc. wässerigen Lösung von $(NH_4)HS$ zuzufügen. Nach jedem

---

[1]) Friedericl, diese Berichte XI, 1976.

[2]) Beilstein, Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 28.

[3]) In der Pikrinsäure, welche eine dem Trinitrotoluol analoge Lagerung der Nitrogruppen aufweist, wird bei der Bildung von Pikraminsäure zunächst eine Nitrogruppe an der Orthostelle reducirt.

Zusatz von Schwefelammonium reibt man den Niederschlag gut durch, lässt dann kurze Zeit stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrirten, gewaschenen Niederschlag kocht man so oft mit schwacher Salzsäure (spec. Gew. 1.05) aus, als Ammoniak noch eine Fällung verursacht. Die sauren Auszüge werden dann mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, in Chloroform gelöst. Man destillirt das Chloroform ab und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus fünfzigprocentiger Essigsäure oder aus Salzsäure (spec. Gew. 1.055) um.

s-Dinitrotoluidin krystallisirt aus siedendem Wasser in haarfeinen Nadeln, Schmelzp. 166.5—168°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure (von 50 pCt.), Benzol, Chloroform, sehr schwer in kochendem Wasser oder Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse: Gef. C 43.1 (statt 42.6 pCt.); H 3.7 (statt 3.6 pCt.)

Wie Friederici zeigte, geht (*v*) *m*-Dinitro-*p*-toluidin beim Kochen mit Chromsäuregemisch in Dinitro-*p*-amidobenzoësäure (Chrysanissäure) $C_6H_2.\overset{(1)}{CO_2}H.\overset{(3)}{NO_2}.\overset{(4)}{NH_2}.\overset{(5)}{NO_2}$, über. Die oben angenommene Constitution des *v*-Dinitrotoluidins erhält dadurch eine vollkommene Bestätigung.

Ganz anders verhält sich *s*-Dinitrotoluidin. Bei zwei in gleicher Weise geführten Oxydationsversuchen ging *v*-Dinitrotoluidin bei längerem Kochen mit Chromsäuregemisch in Chrysanissäure über. Das *s*-Dinitrotoluidin wurde viel heftiger vom Chromsäuregemisch angegriffen: von der so wohl charakterisirten Chrysanissäure entstand aber keine Spur. Ich erhielt ein amorphes, braunes, indifferentes, in Wasser völlig unlösliches Pulver. Die neben dem Methyl befindlichen Gruppen (NO_2 und wahrscheinlich NH_2) haben eine glatte Umwandlung der Seitenkette in CO_2H verhindert. Das *v*-Dinitrotoluidin kann dagegen regelmässig oxydirt werden. Vermuthlich ist das Oxydationsprodukt von *s*-Dinitrotoluidin eine Azoverbindung.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

63. L. W. Andrews: Ueber Aethylenjodopikrat.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz von Weddige [1]) veranlasst mich, folgende erste Resultate einer Arbeit über einen nahe verwandten Gegenstand mitzutheilen.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie 21, 127.

Aethylenjodür in Chloroformlösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenes, fein zerriebenes Silberpikrat ein, und bei 70—80º verläuft die Reaction glatt. Die von dem Silberjodür abgegossene Chloroformlösung wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um freigewordenes Jod zu entfernen, über Chlorcalcium getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich sehr schöne, blassgelbe Krystalle in Tafeln oder Prismen abscheiden. Dieser Körper bildet, aus heissem, absoluten Alkohol einige Mal umkrystallisirt, fast farblose Nadeln, welche durch Einwirkung des Lichtes dunkel orange werden.

Eine Jodbestimmung ergab:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_4J$
J	32.90 pCt.	33.01 pCt.	33.16 pCt.

Die Substanz ist also Aethylenjodopikrat [1]) zu nennen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 69º.5. Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether schwer und in Chloroform leicht löslich. Mit Cyankalium giebt sie in der Kälte einen dem pikrocyaminsauren Kalium ähnlichen Farbstoff. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak liefert sie sandige, gelbe, sublimirbare, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle, welche ich jetzt weiter untersuche.

Silberpikrat (2 Mol.) und Aethylenjodür (1 Mol.) gaben beim fünfstündigen Erhitzen mit Chloroform in geschlossenen Röhren bis 100º als Hauptprodukt Aethylenjodopikrat, neben harzigen Zersetzungsprodukten und einer in Alkohol viel leichter löslichen Substanz, die genau bei 78º schmilzt. Letztere ist wahrscheinlich Aethylenpikrat, doch reichten die bis jetzt in reinem Zustande erhaltenen Quantitäten für eine Analyse nicht aus.

Aethylenbromür (mit Chloroform verdünnt) wirkt auf Kaliumpikrat bei 130º nicht ein.

Das nähere Studium dieser Körper möchte ich mir vorbehalten, und hoffe ich nächstens die Untersuchung auf die entsprechenden Aethylencyanderivate der Pikrin- und Styphninsäure auszudehnen.

Göttingen, 3. Februar 1880.

---

[1]) Der Name Jodäthylpikrat (nach der Analogie der von Weddige entdeckten Verbindungen gebildet) ist zu verwerfen, da er zwischen den möglichen Isomeren Aethylenjodopikrat und Aethylidenjodopikrat nicht unterscheidet.

64. Peter Griess: Ueber eine neue Art von Ammoniumverbindungen.

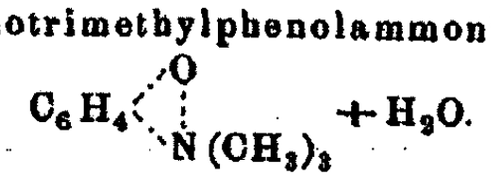
I. Mittheilung.

(Eingegangen am 9. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Trimethylphenolammoniumbasen.

Diese Basen werden durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf die isomeren Amidophenole erhalten. Ich möchte zunächst das aus dem Orthoamidophenol entstehende Orthotrimethylphenolammonium etwas genauer beschreiben.

Orthotrimethylphenolammonium.



Seine Darstellung geschieht, indem man eine kalte Lösung von 1 Theil salzsaurem Orthoamidophenol, in Methylalkohol, zunächst mit 3 Theilen Jodmethyl vermischt und dann concentrirte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzufügt. Die stets kühl zu haltende, in Folge des ausgeschiedenen Chlorkaliums stark getrübte Mischung, überlässt man nun so lange sich selbst, bis deren alkalische Reaction wieder in eine entschieden saure umgeschlagen ist, worauf man sie abermals alkalisch macht, auf's Neue das Eintreten der sauren Reaction abwartet und auf diese Weise fortfährt, bis schliesslich auch eine weitere Zugabe von Jodmethyl, selbst nach längerem Stehen, keine Säurebildung mehr veranlasst, ein Zeichen, dass die Einwirkung beendet ist. Unterwirft man jetzt die Mischung zur Entfernung des Methylalkohols der Destillation im Wasserbade, so erstarrt der Rückstand nach dem Ansäuren mit Jodwasserstoffsäure zu einer Masse gelblich gefärbter Krystalle von jodwasserstoffsaurem Orthotrimethylphenolammonium. Zur Beseitigung der jod- und chlorkaliumhaltigen Mutterlauge werden die Krystalle auf einem Filter gesammelt, etwas mit kaltem Wasser gewaschen, und dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, mit Anwendung von Thierkohle, vollständig gereinigt. Um das Orthotrimethylphenolammonium aus diesem Salze in Freiheit zu setzen, ist es nöthig, die wässrige Lösung des letzteren mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silber zu digeriren. Man filtrirt darauf, fügt, um Spuren gelösten Silbers zu entfernen, dem Filtrat etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzu, dampft auf dem Wasserbade zum Syrup ein und überlässt diesen dann sich selbst bis er vollständig krystallisirt ist. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und darauf folgendes mehrmaliges Umkrystallisiren wird die so gewonnene

Base vollständig rein erhalten. Nach dem Trocknen bei 105° gab sie bei der Analyse Zahlen, welche die obige Formel

$$C_9H_{13}NO = C_6H_4\begin{cases} O \\ \vdots \\ N(CH_3)_3 \end{cases}$$

bestätigen.

		Berechnet	Gefunden
C_9	108	71.52	71.40
H_{13}	13	8.61	8.81
N	14	9.27	9.38
O	16	10.60	—
	151	100.00.	

Im lufttrockenen Zustande enthält das Orthotrimethylphenolammonium noch ein Molekül Krystallwasser. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten, weissen Prismen, die von Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden, in Aether aber ganz unlöslich sind, weshalb sie auch durch letzteren aus ihrer concentrirten, alkoholischen Lösung nahezu vollständig wieder abgeschieden werden können. Sehr auffallend ist der intensiv bittere Geschmack der Base, welcher zu Versuchen einladet, ob derselben nicht etwa auch eine ausgesprochene medizinische Wirkung zukomme. Kali und Ammoniak zeigen keine Einwirkung auf dieselbe. Mit Mineralsäuren, aber nicht mit Kohlensäure, verbindet sie sich zu sehr gut krystallisirenden Salzen und zwar in zwei verschiedenen Verhältnissen.

Jodwasserstoffsaures Orthotrimethylphenolammonium,

$$C_6H_4N(CH_3)_3O,\ HJ + H_2O = C_6H_4\begin{cases} O \\ \vdots \\ N(CH_3)_3,\ HJ + H_2O \end{cases}$$ [1]).

Es ist ziemlich leicht in kaltem und leicht in heissem Wasser löslich, aus welchem es in weissen, undeutlichen Prismen krystallisirt, von denen in der Regel mehrere der Länge nach zu Platten zusammengewachsen sind. Auf Lackmus reagirt es stark sauer.

Halb Jodwasserstoffsaures Orthotrimethylphenolammonium, $(C_6H_4N(CH_3)_3O)_2$, HJ.

Dieses Salz entsteht aus dem vorigen, wenn man dessen wässrige Lösung mit Ammoniak neutralisirt, wobei es sich in Folge seiner Schwerlöslichkeit sofort in weissen Nadeln ausscheidet. Aus Alkohol, von welchem es noch weniger leicht aufgenommen zu werden scheint als vom Wasser, krystallisirt es in kurzen, dicken Prismen.

---

[1]) Oder vielleicht $C_6H_4\begin{cases} OH \\ \vdots \\ N(CH_3)_3J + H_2O. \end{cases}$

Salzsaures Orthotrimethylphenolammonium,
$C_6H_4N(CH_3)_3O, HCl + 2H_2O$.

Es ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich aus welchem es sich beim langsamen Krystallisiren in glasglänzenden, zolllangen, gut ausgebildeten Prismen abscheidet.

Nitroprussidwasserstoffsaures Orthotrimethylphenolammonium, $(C_6H_4N(CH_3)_3O)_2, H_2[FeCy_5(NO)]$.

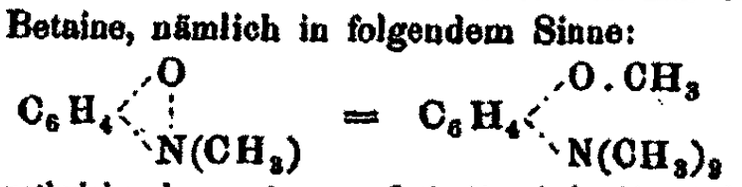
Es krystallisirt entweder in Nadeln oder in 4 — 6 seitigen Blättchen von grauer Farbe mit einem Strich ins Röthliche, welche leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Platindoppelsalz, $(C_6H_4N(CH_3)_3O, HCl)_2, PtCl_4$.

Gelbrothe, in heissem Wasser ziemlich leicht und in kaltem schwer lösliche Nadeln.

Perjodid. Braune, grün schillernde, in Wasser unlösliche Blättchen.

Die rationelle Formel, welche ich für das Orthotrimethylphenolammonium aufgestellt habe, scheint mir am besten mit den erwähnten Eigenschaften desselben im Einklang zu stehen. Eine weitere Bestätigung findet diese Formel in dem Verhalten der Base bei der trockenen Destillation, wobei diese eine ähnliche molekulare Umlagerung erleidet wie die meisten der früher von mir beschriebenen aromatischen Betaine, nämlich in folgendem Sinne:



Orthotrimethylphenolammonium — Orthodimethylamidoanisol.

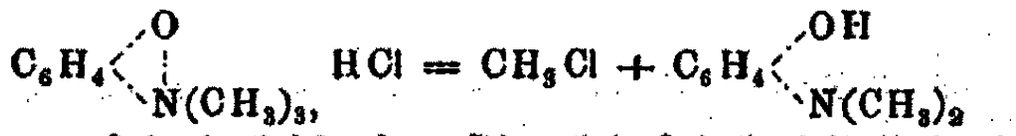
Das auf diese Weise erhaltene Orthodimethylamidoanisol (Orthodimethylanisidin) ist ein basisches, nahezu wasserhelles, stark lichtbrechendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel, von eigenthümlichem Geruch und brennend beissendem Geschmack. Seine Analyse ergab:

		Berechnet	Gefunden
C_9	108	71.52	71.40
H_{13}	13	8.61	8.73
N	14	9.27	—
O	16	10.60	—
	151	100.00.	

Mit Salzsäure verbindet sich das Orthodimethylamidoanisol zu einem in sechsseitigen Blättchen krystallisirenden, zerfliesslichen Salz, welches mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2, HCl)_2PtCl_4$ liefert, das in kleinen, gelben, spitzen, rhombischen Prismen anschiesst, die in kaltem Wasser schwer und in kochendem ziemlich leicht löslich sind.

Das Orthodimethylamidoanisol zeigt in mehrfacher Beziehung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Dimethylanilin, mit welchem es auch die Eigenschaft gemein hat, bei Einwirkung gewisser Reagentien eigenthümliche Farbstoffe zu liefern, deren Untersuchung ich weiter zu verfolgen gedenke.

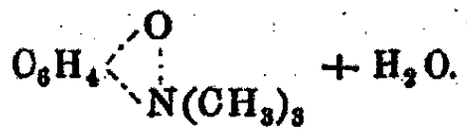
Ganz verschieden von der eben beschriebenen Umwandlung des freien Orthotrimethylphenolammoniums ist diejenige, welche dessen Salzsäureverbindung in höherer Temperatur erleidet. Unterwirft man nämlich diese der trockenen Destillation, so zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, in Chlormethyl, das als Gas entweicht, und Orthodimethylamidophenol, welches als ein alsbald krystallinisch erstarrendes Oel übergeht, nach folgende Gleichung:



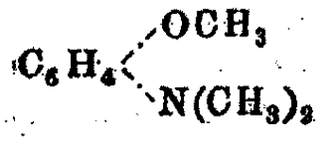
Salzsaures Orthotrimethylphenolammonium. Chlormethyl Orthodimethylamidophenol

Das Orthodimethylamidophenol ist selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, sehr leicht löslich aber in Alkohol, Aether, Essigsäure und auch in Kalilauge. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen rothviolett gefärbt. Es hat einen anfangs beissenden und hintennach bitteren Geschmack. Mit Salzsäure liefert es ein zu einem Gummi eintrocknendes Salz. Uebersättigt man die nicht zu concentrirten, wässrigen Lösungen des letzteren mit Ammoniak, so tritt zunächst obige Trübung ein und nach einiger Zeit erstarrt das so abgeschiedene Orthodimethylamidophenol zu kleinen, weissen, rhombischen, meist zweigförmig aneinander geordneten Prismen. Es schmilzt bei 45°.

Paratrimethylphenolammonium.



Bezüglich dieser aus Jodmethyl und Paraamidophenol entstehenden Base, will ich hier nur anführen, dass sie in wasserhellen, 6 — 8 seitigen Täfelchen oder auch in Prismen krystallisirt, und dass sie in allen übrigen Eigenschaften mit der zuvor beschriebenen Orthobase fast vollständig übereinstimmt. Das daraus bei der trockenen Destillation entstehende Paradimethylamidoanisol,



krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden, rhombischen Blättchen die bei 48° schmelzen.

Versuche durch Einwirkung von Jodäthyl auf die isomeren Amidophenole den Trimethylphenolammoniumbasen entsprechende, äthylirte Verbindungen darzustellen, sind fehlgeschlagen. Ich unterlasse es über die bei dieser Reaction entstehenden Produkte irgend welche Angaben zu machen, da mir mein Freund Prof. R. Schmitt mittheilte, dass dieselben bereits vor längerer Zeit in seinem Laboratorium eingehend untersucht worden seien.

---

65. C. Rammelsberg: Ueber Vesbium und Norwegium.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. A. Goldschmidt.)

Herr A. Scacchi hat in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Neapel Mittheilung gemacht von der Untersuchung grüner und gelber Incrustationen, welche die Spalten der Vesuvlava von 1631 bekleiden. Dieselben bestehen aus Silikaten, enthalten Kupfer und Blei und einen Körper, den Hr. Scacchi für neu hält und nach dem alten Namen des Vesuv als Vesbium bezeichnet. Die geringen Mengen der Substanz haben bisher nur vorläufige Versuche ermöglicht. Danach ist der Körper in Form einer Metallsäure von rother Farbe vorhanden, welche ungefärbte Alkalisalze giebt, die auf Zusatz einer Säure sich gelb färben. Das Silbersalz ist roth oder gelbroth, das Kupfersalz gelbgrün. Schwefelwasserstoff giebt einen braunen Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, welche durch Zink braun wird. Vor dem Löthrohr färbt die Substanz Phosphorsalz in der äusseren Flamme gelb, in der inneren grün.

Hr. Scacchi glaubt nicht an die Gegenwart von Molybdän oder Vanadin, doch muss man gestehen, dass Manches für das letztere spricht.

Die Abhandlung enthält von numerischen Angaben blos die, dass im Silbersalz 48.8 pCt. Silber gefunden wurden ($AgVO_3 = 52.1$ Ag).

Bestimmter lauten die Angaben, welche Dahll in der Zeitschr. d. geol. Gesellsch. (Bd. 31, S. 480) über ein neues Metall aus dem Rothnickelkies von Krageröe macht, welches er Norwegium (Ng) nennt. Er sagt es sei weiss, nicht sonderlich geschmeidig, habe ein V.-G. von 9.44, schmelze bei etwa 350° und löse sich in Salpetersäure mit blauer, bei Verdünnung grüner Farbe auf. Durch Reduction des bräunlichen Oxyds in Wasserstoff ergab sich ein Sauerstoffgehalt

von 9.6 und 10.15 pCt. Unter Annahme, es sei NgO, würde Ng = 150.6 oder 141.6 sein. Die Lösungen werden von Alkalien grün gefällt, aber die Fällung ist im Alkali mit blauer Farbe löslich. Schwefelwasserstoff fällt sie braun, und Schwefelalkalien lösen den Niederschlag nicht auf. Zink reducirt dies Sulfat zuerst zu einer braunen Flüssigkeit, und beim Kochen zu Metall. Vor dem Löthrohr erhält man gelbe Gläser, welche beim Abkühlen blau werden, und mit Soda auf Kohle entsteht ein gelbgrüner Beschlag.

66. A. Stutzer: Ein Beitrag zur Kenntniss der Proteïnstoffe.

(Eingegangen am 9. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit habe ich mich mit Untersuchungen eiweisshaltiger Stoffe beschäftigt und versuchte vorzugsweise festzustellen, auf welche Weise die Eiweissstoffe sich quantitativ von anderen, z. B. in Pflanzen vorkommenden Stickstoffverbindungen trennen lassen. Ich erlaube mir die Resultate meiner bisherigen Untersuchungen ganz kurz mitzutheilen und bemerke, dass ein ausführlicher Bericht über diese Arbeit demnächst in Henneberg's „Journal für Landwirthschaft" erscheinen wird. Ich fand:

1) Das von Ritthausen zur Fällung gelöster Proteïnstoffe empfohlene Kupferoxydhydrat lässt sich auch vortheilhaft anwenden um die Proteïnstoffe von anderen in Pflanzen vorkommenden Stickstoff-Verbindungen zu trennen, (z. B. vom Amygdalin, Solanin, Leucin, Tyrosin, Asparagin, von Alkaloïden, Senfölen, Nitraten, Ammoniaksalzen) und ist es mir gelungen, eine leicht ausführbare Methode aufzufinden, um den in Pflanzenstoffen enthaltenen Proteïnstickstoff mit Hülfe von rein hergestelltem Kupferoxydhydrat quantitativ zu bestimmen.

2) Alle bisher von mir untersuchten Proteïnstoffe lassen sich durch Einwirkung von saurem Magensaft (Pepsin und Salzsäure) in zwei Körper, resp. in zwei Gruppen von Körpern trennen. Es bilden sich einerseits die bekannten Zersetzungsprodukte der Eiweissstoffe, die löslichen Peptone, Acidalbuminate u. s. w., während andererseits ein genau begrenzter Theil vollständig unverdaulich bleibt. Dieser letztere scheint neben Stickstoff auch Phosphor zu enthalten und eine dem Nucleïn nahe stehende Verbindung zu sein.

Bonn, landwirthschaftliche Versuchsstation.

67. A. Ladenburg: Ueber das Tropidin.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung über diese Verbindung (vgl. diese Berichte XII, 944), habe ich gezeigt, dass dieselbe aus Tropin und auch Atropin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in essigsaurer Lösung entsteht. Ich will heute noch eine andere Bildungsweise für diese Base angeben und einiges über ihre Eigenschaften nachtragen.

Das Tropidin entsteht nämlich auch beim Erhitzen von Tropin mit verdünnter Schwefelsäure. Es wurden 10 g Tropin mit etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem 3 fachen Volum Wasser verdünnt wurde, in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 220° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird allerdings ein Theil des Tropins in complexer, noch nicht aufgeklärter Weise zerlegt. Es scheidet sich Kohle ab, die Flüssigkeit enthält Schwefligsäure, eine organische Schwefelverbindung, vielleicht Methylsulfid und wie es scheint, kleine Mengen von Ameisensäure. Die Hauptmenge aber des Tropins ist in Tropidin verwandelt. Destillirt man den Röhreninhalt mit concentrirter, überschüssiger Kalilauge, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt, schüttelt dieses wiederholt mit Aether aus, der nach dem Trocknen über Kali abdestillirt wird, so hinterbleibt ein Oel, das zwischen 160 und 165° siedet und auch den Geruch des Tropidins zeigt. Die Identität dieser Base mit Tropidin habe ich, sowohl durch einige analytische Daten, als durch die krystallographische Vergleichung der Platindoppelsalze, welch letztere Hr. Dr. Bodewig gütigst übernahm, nachgewiesen. Die Analyse des Tropidinplatins ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	29.65	29.90
C	29.28	29.19.

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NHCl, AuCl_3$
C	20.73	20.77
H	3.19	3.02.

Die krystallographische Untersuchung des Tropidinplatinchlorids zeigte, dass dieses dimorph, monoklin und rhombisch, auftritt und zwar sind beiderlei Krystallformen sowohl bei dem durch Salzsäure, als bei dem durch Schwefelsäure gewonnenen Tropidin gefunden worden. Beide Formen stehen einander übrigens sehr nahe. Figur 1 und 4 sind die Formen bei der letzten Darstellungsart, Figur 2, 3 und 5 zeigt Tropidinplatinchlorid, nach der älteren Methode gewonnen.

Fig. 1.

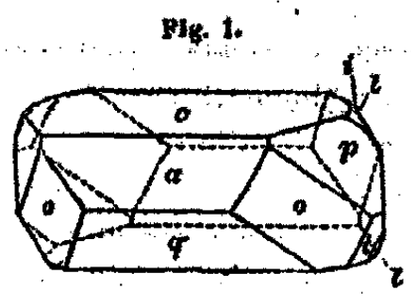


Fig. 2.

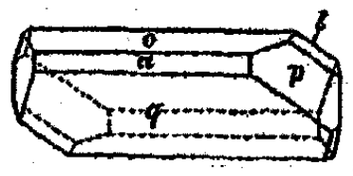
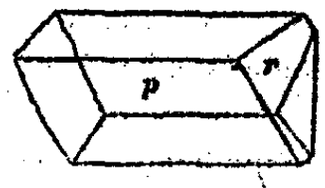


Fig. 3.



Es ist dabei für Figur 1, 2 und 3 das Krystallsystem monoklin

$$a : b : c = 1.8375 : 1 : 1.4623$$
$$\beta = 82.$$

Formen: $a = \infty P\infty = 100$, $c = oP = 001$, $q = +P\infty = \bar{1}01$, $l = P\infty = 011$, $p = \infty P = 110$, $o = +2P_2 = \bar{2}\bar{1}1$, $i = +P = \bar{1}\bar{1}1$,

$$\angle c : l = 001 : 011 = 55^0\ 22'$$
$$\angle c : a = 001 : 100 = 82^0$$
$$\angle p : p = 110 : \bar{1}10 = 57^0\ 35'.$$

Spaltet vollkommen nach $q = \bar{1}01$. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

Fig. 4.

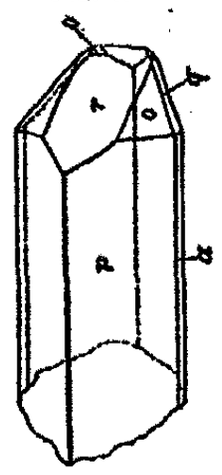
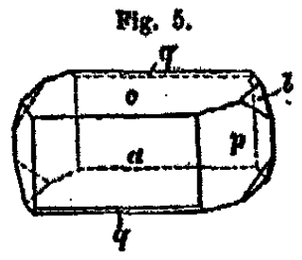


Fig. 5.



Figur 4 und 5 [1]) sind rhombisch: $a : b : c = 0.78457 : 1 : 0.60662$.

Formen: $r = P\infty = 011$, $q = 2P\infty = 201$, $o = P = 111$, $p = \infty P = 110$, $a = \infty\breve{P}\infty = 100$.

$$\angle r : r = 011 : 0\bar{1}1\ 62^0\ 29'$$
$$\angle o : r = 111 : 011\ 33^0\ 28'.$$

Eine Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Die Ebene der optischen Axen $\parallel$ mit $\infty\breve{P}\infty = 010$.

Die Axe c der rhombischen Form verhält sich zur Axe a der monoklinen wie 1 zu 3, die Axe a der rhombischen zur Axe c, der monoklinen, ungefähr wie 1 zu 2. Dem entsprechen auch die Winkel $\angle$ p zu p, bei den letztern und r zu r bei der rhombischen Form.

---

[1]) Bei Fig. 4 und 5 läuft die Axe b auf den Beschauer zu.

Das bei der rhombischen Form nicht auftretende $\bar{P}\infty$ macht mit a einen Winkel von 52° 7′. oP mit $P\frac{}{\infty}$ bei der monoklinen Form einen Winkel von 55° 22′.

Ich muss noch hinzufügen, dass das durch Schwefelsäure dargestellte Tropidin sich nach dem Lösen in Wasser durch Hinzufügen von mehr Wasser nicht trübt, und dass sich das salzsaure Salz beim Eindampfen nicht färbt, sondern als farblose Krystallmasse zurückbleibt. Ich halte die entgegenstehenden Angaben meiner frühern Mittheilung durch Verunreinigung bedingt.

---

68. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscyamin.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.

Durch die Auffindung der Tropeïne, über welche ich der chemischen Gesellschaft kürzlich Mittheilung gemacht habe, wurde ich zu einer näheren Untersuchung der dem Atropin nahestehenden, mydriatisch wirkenden Alkaloïde angeregt und ich habe über das Hyoscyamin schon einige Angaben machen können, durch welche die früheren Ansichten über die Zusammensetzung dieser Verbindung umgestossen, und dieses als mit dem Atropin isomer nachgewiesen wurde.

Um einen näheren Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen, wurde sie mit einer wässrigen Lösung von krystallisirtem Baryt auf 60° erwärmt, wodurch sehr bald vollständige Zersetzung erreicht wurde. Die erhaltene Lösung wurde durch Kohlensäure von Baryt befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Von der aus der ätherischen Lösung gewonnenen Säure habe ich schon mitgetheilt, dass sie grosse Aehnlichkeit mit Tropasäure, und deren Zusammensetzung besitzt. Ich kann heute noch einige Thatsachen mittheilen, welche für die Identität beider sprechen.

Die Hyoscinsäure schmilzt bei 116—117°, die reinste Tropasäure bei 117—118°, aus Wasser krystallisiren beide beim langsamen Verdunsten in Tafeln. Die wässrige Lösung der Hyoscinsäure wird durch 5procentiges übermangansaures Kali in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt sofort sehr deutlich Bittermandelölgeruch auf. Es wurde solange von der Oxydationsflüssigkeit zugesetzt, bis dieser Geruch verschwunden war und die Farbe des Permanganats beim Erwärmen beständig blieb, dann filtrirt und das Filtrat mit schwefliger Säure behandelt. Die entstandene, trübe Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser dann verdunstet. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische Säure, die aus Wasser umkrystallisirt, bei 120° schmolz und daher Benzoësäure ist. Die Tropasäure verhält sich ebenso. Es wurde ferner 1 g Hyoscinsäure mit 2 g Barythydrat in

concentrirter, wässriger Lösung während 7 Stunden gekocht und dann die Lösung durch Salzsäure gefällt. Es schied sich eine gut krystallisirte Säure aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 105—106° schmolz und ganz das Aussehen von Atropasäure hatte. Auch die Analyse stimmt auf die Formel $C_9 H_8 O_2$ der Atropasäure.

	Gefunden	Berechnet
C	73.01	72.97
H	5.54	5.41.

In derselben Weise hat Fittig die Tropasäure in Atropasäure umgewandelt, deren Schmelzpunkt von Kraut zu 106.5° angegeben wird.

Trotz dieser Uebereinstimmung halte ich die Identität von Tropasäure und Hyoscinsäure noch nicht für zweifellos erwiesen, wenn auch sehr wahrscheinlich. Es steht nämlich auch die aus dem Hyoscyamin durch Zerlegung mittelst Baryt gewonnene Base, das Hyoscin, dem Tropin sehr nahe. Zur Gewinnung des Hyoscins wurde der nach Entfernung der Hyoscinsäure erhaltene Rückstand eingedampft, mit Kali übersättigt, erwärmt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird durch Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Es bleibt ein sehr bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die aus etwa 12 g Hyoscyamin erhaltene Ausbeute davon, die etwa 3 g betrug, wurde der Destillation unterworfen. Es ging constant bei 229° über, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher auch das Tropin siedet. Das übergegangene Oel erstarrt ziemlich leicht wieder und wird durch Krystallisation aus Aether in farblosen Tafeln erhalten, die sich an der Luft nach und nach etwas gelblich färben. Die Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, die auf ein wasserhaltiges Tropin, etwa auf die Formel $C_8 H_{15} NO, \frac{1}{2} H_2 O$ stimmen, ähnlich wie sie Kraut früher (Ann. Chem. Pharm. 133) gefunden hat. Auch der Schmelzpunkt dieser Substanz ist wesentlich niedriger, wie der von reinem Tropin, nämlich bei 47—50°, während wasserfreies Tropin bei 61.5° schmelzen soll (Kraut). Uebrigens habe ich wiederholt bei reinem, aus Atropin dargestellten, destillirten Tropin den Schmelzpunkt von 50° gefunden, während ich bei andern Präparaten einen um 10 oder 12° höhern Schmelzpunkt fand. Wahrscheinlich hängt diese Erniedrigung des Schmelzpunkts mit einer Wasseraufnahme zusammen und Stud. Meyer ist in meinem Laboratorium damit beschäftigt, diese Thatsachen genauer zu verfolgen und aufzuklären. Jedenfalls ist der Schmelzpunkt des Tropins keine genügend bestimmte und charakteristische Eigenschaft desselben, die zur Vergleichung mit andern ähnlichen Basen benutzt werden kann.

Dass übrigens das Hyoscin dieselbe Zusammensetzung wie das Tropin und nicht, wie Höhn und Reichardt angeben, die Formel

$C_8 H_{13} N$ besitzt, zeigt die Analyse des Platindoppelsalzes, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daraus in grossen, orangegelben Prismen gewonnen werden kann:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8 H_{15} NO HCl)_2 Pt Cl_4$
C	27.65	27.67
H	4.78	4.61
Pt	28.00	28.36.

Dieses Platindoppelsalz zeigt auch in seinen sonstigen Eigenschaften sehr grosse Aehnlichkeit mit der gleich zusammengesetzten Tropinverbindung. Von der letztern giebt Kraut an, dass sie reguläre, bisweilen auch, wenn das Tropin aus durch Salzsäure zerlegtem Atropin stamme, monokline Krystalle bilde, während nach Lossen die Krystalle dem rhombischen, vielleicht auch klinorhombischen System zugehören. Die Messungen von Tropin- und Hyoscinplatinchlorid sind bereits im Gang und ich werde über das Resultat demnächst berichten. Hier will ich noch hinzufügen, dass das Pikrat und das Golddoppelsalz des Hyoscins genau wie die entsprechenden Tropinsalze erhalten werden und aussehen, so dass also bis jetzt zwischen beiden Basen keine wesentliche Verschiedenheit hat constatirt werden können.

Soweit die Thatsachen jetzt bekannt sind, sind doch noch drei Möglichkeiten vorhanden, welche die meines Erachtens zweifellos erwiesene Verschiedenheit zwischen Atropin und Hyoscyamin erklären können:

1. Die Hyoscinsäure ist verschieden von der Tropasäure.
2. Das Hyoscin ist verschieden von Tropin.
3. Die Zersetzungsprodukte von Atropin und Hyoscyamin sind identisch, aber die Componenten in den beiden Alkaloiden verschieden gebunden, so dass ihre Isomerie ähnlich aufzufassen wäre, wie die zwischen Gaultheriaöl und Methylsalicylsäure.

Einstweilen erscheinen mir alle 3 Hypothesen gleich unwahrscheinlich und ich bin daher sehr befriedigt eine Methode gefunden zu haben, welche die Frage definitiv lösen wird und über deren Resultate ich demnächst berichten werde. Hier füge ich noch hinzu, dass die Entscheidung über das Isomerieverhältniss zwischen Atropin und Hyoscyamin um so wichtiger ist, als Duboisin und Daturin mit Hyoscyamin identisch sind. Den Nachweis der ersteren Thatsache lasse ich hier gleich folgen, während die Untersuchung des Daturins, die ich mit Stud. Meyer gemeinschaftlich ausführe, erst demnächst veröffentlicht werden wird.

69. A. Ladenburg: Ueber das Duboisin.

(Eingegangen am 9. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit kurzer Zeit kommt ein neues Alkaloid im Handel vor, welches aus einer australischen Pflanze *Duboisia myoporoïdes* stammt. Diese wird jetzt ziemlich allgemein zu den Solanaceeen gerechnet, obgleich sie morphologisch weit von Atropa und auch von Hyoscyamus absteht. Ueber die Gewinnung und Eigenschaften des Alkaloids liegen wenig Angaben vor und darunter scheinen mir nur die von Gerrard (Journal of the chem. Soc. Abstracts 1878, 590) von Bedeutung zu sein. Derselbe beschreibt das Alkaloid als ein gelbes Oel, welches in chemischer und physiologischer Hinsicht dem Atropin nahesteht, ja er scheint sogar eine Identität beider für möglich zu halten, obgleich er auch einige Verschiedenheiten zwischen denselben beobachtet hat. Unter den bekannten Eigenschaften des Duboisins ist die stark mydriatische Wirkung desselben die einzig bemerkenswerthe und diese hat ihm bereits einen namhaften Platz in der Pharmacopöe oder besser eine wichtige Rolle in den Augenkliniken verschafft. Denn wenn auch die Wirkung des Duboisins auf die menschliche Pupille der des Atropin sehr ähnlich ist, so wird es heute doch vorzugsweise da verwendet, wo Individuen mit Idiosynkrasien gegen Atropin oder solche, die gegen das letztere zu empfindlich geworden sind, ophtalmologisch untersucht werden sollen. Schon aus dieser Verwendung des Duboisins muss auf eine Verschiedenheit dieser Base von dem Atropin geschlossen werden und es schien mir daher eine chemische Untersuchung des Duboisins geboten, um zu entscheiden, ob seine Zusammensetzung eine dem Atropin verwandte sei, und ob es eventuell zu den Tropeïnen gehört.

Ich habe von Merck in Darmstadt 2 g Duboisin sulfur. bezogen, und erhielt dasselbe in der Form eines braunen Harzes, offenbar als Verdampfungsrückstand einer wässerigen Lösung. Dasselbe ist hygroskopisch und leicht in Wasser löslich. Aus dieser Lösung wird durch Kaliumcarbonat ein nicht erstarrendes Oel niedergeschlagen. Die Reactionen sind denen des Atropins ähnlich, doch sind die Niederschläge fast durchweg verharzt. Nach den bei dem Hyoscyamin gemachten Erfahrungen über Reinigung derartiger Alkaloide, richtete ich mein Hauptaugenmerk auf das Goldsalz und es ist mir auch bald gelungen durch fractionirte Fällung, d. h. durch Beseitigung des zunächst niederfallenden Harzes und durch längeres Stehen des dann ausgeschiedenen Oels, dieses zum Erstarren zu bringen. Das so erhaltene Goldsalz wurde 3—4 Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt und schliesslich in den schönen, glänzenden, für das Hyoscyamingold so charakteristischen Krystallen gewonnen. Nach dem Trocknen zeigt

es, wie jenes den Schmelzpunkt 159°, und auch seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{23}NO_3HCl, AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	32.23	32.48 [1])
H	4.00	3.82
Au	31.00	31.23.

Das Golddoppelsalz wurde in warmer, wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, von dem Schwefelgold filtrirt und die farblose Lösung stark concentrirt. Diese wurde nach dem Erkalten mit Kaliumcarbonat im Ueberschuss versetzt, wodurch ein zunächst amorpher, gallertartiger, aber nach einiger Zeit in hübsche, kleine Nadeln übergehender Niederschlag entstand. Dieser wurde filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen und dann in Chloroform, worin er sehr leicht löslich, gelöst, diese Lösung noch 2 Mal mit wenig Wasser geschüttelt, zur Entfernung des kohlensauren Kalis und dann im Exsiccator verdunstet. Es hinterblieb eine gut krystallisirte, ziemlich harte Masse, deren Schmelzpunkt zu 106.5° gefunden wurde, während der von reinem Hyosyamin bei 108.5° liegt. Die Analyse stimmt nahezu auf Hyoscyamin, der Verlust rührt wahrscheinlich von Spuren beigemengtem Kaliumcarbonat her.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$
C	70.17	70.59
H	7.82	7.95.

Auch die qualitativen Reactionen dieser Base sind mit denen des Hyoscyamins identisch. Ich habe die letztern noch nicht veröffentlicht. Die folgenden Angaben gelten für beide Alkaloide.

Die salzsaure Lösung derselben giebt in verdünnter Flüssigkeit durch Pikrinsäure ein gelbes Oel, das aber fast momentan zu hübschen, regelmässigen Tafeln erstarrt. Durch Platinchlorid entsteht kein Niederschlag. Jod in Jodkalium erzeugt sofort die Ausscheidung eines krystallinischen Perjodids, Gerbsäure bewirkt eine geringe Trübung, Kaliumquecksilberjodid eine weisse, amorphe Fällung.

Ich glaube durch vorstehende Untersuchung die Identität von Duboisin und Hyoscyamin bewiesen zu haben.

Bei diesen Arbeiten über Duboisin und Hyoscyamin bin ich durch meinen Assistenten Dr. Schultz in wirksamster Weise unterstützt worden und sage ihm hierfür besten Dank.

[1]) In meiner letzten Mittheilung ist der Kohlenstoffgehalt des Hyoscyamingolds irrthümlich zu 32.38 pCt. angegeben.

70. Lothar Meyer: Zur Geschichte der periodischen Atomistik.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bemerkungen, welche Hr. Ad. Würtz in einem am 11. Jan. d. J. in der Vorstandssitzung der deutschen chem. Gesellschaft verlesenen Schreiben gemacht hat [1]), veranlassen mich auf die Entstehungsgeschichte der Lehre von der Periodicität der Atomgewichte zurückzukommen, um nicht aus allzu grosser Bescheidenheit den Antheil, den ich an derselben genommen, der Vergessenheit anheim fallen zu lassen.

So lange man sich der Gmelin'schen sog. Aequivalentgewichte bediente, konnte die allgemeine Periodicität nicht erkannt werden. Nachdem Cannizzaro die richtigen Grundsätze für die Bestimmung der Atomgewichte aufgestellt hatte, erhielten die bis dahin aufgefundenen Regelmässigkeiten 1864 in der ersten Auflage meiner „Modernen Theorien“ eine gleichförmige Gestaltung in nachstehend wieder abgedruckten Tafeln.

Ein unbefangener Beurtheiler wird in diesen Tafeln wohl etwas mehr als „eine einfache Zusammenstellung von Gruppen analoger Elemente“ [2]), nämlich das Bestreben entdecken, dieselben nach der Grösse der Atomgewichte zu ordnen und zugleich zu zeigen, dass der chemische Werth in regelmässiger Weise mit dem Atomgewichte veränderlich ist. Nur die Gruppe Cu, Ag, Au wurde ans Ende der zweiten Tafel gestellt, weil sie Elemente ungleichen Werthes enthielt und darum die Zusammengehörigkeit dieser Elemente mir damals zweifelhaft erschien. Im Uebrigen enthalten die beiden Tafeln etwa die Hälfte dessen, was wir heute als das natürliche System der Elemente betrachten. Auch entging es mir schon damals nicht, dass sich die zweite Tafel mit der Gruppe Zn, Cd, Hg an die linke Seite der ersten anschliessen und mit ihr zu einer einzigen vereinen liess. Ich versuchte auch in Folge dieser Bemerkung, alle übrigen Elemente in die Tafel einzureihen. Das aber konnte mir nicht gelingen, weil die damals gänzlich falsch bestimmten Atomgewichte Mo = 92, Nb = 97.6, Vd = 137, Ta = 136.6 (statt Mo = 96, Nb = 94, Vd = 51, Ta = 182) mich irreführten. Nachdem diese berichtigt waren, gelang mir leicht die Einreihung aller Elemente in eine einzige, nach der Grösse der Atomgewichte geordnete Tafel.

Bevor ich diese veröffentlichte, erschien 1869 in der Zeitschrift für Chemie, N. F. Bd. V S. 405, ein Auszug aus einer Arbeit des Hrn.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 6.

[2]) Vergl. diese Berichte IV, 351, 352. Der letzte dort in der Anm. 2 citirte Satz aus den Mod. Theorien ist in der Mitte abgebrochen, wodurch sein Sinn völlig entstellt wird.

4werthig	3werthig	2werthig	1werthig	1werthig	2werthig
—	—	—	—	Li = 7.03	(Be = 9.3?)
Diff. —	—	—	—	16.02	(14.7)
C = 12.0	N = 14.04	O = 16.00	F = 19.0	Na = 23.05	Mg = 24.0
Diff. 16.5	16.96	16.07	16.46	16.08	16.0
Si = 28.5	P = 31.0	S = 32.07	Cl = 35.46	K = 39.13	Ca = 40.0
Diff. $\frac{89.1}{2}$ = 44.45	44.0	46.7	44.51	46.3	47.6
—	As = 75.0	Se = 78.8	Br = 79.97	Rb = 85.4	Sr = 87.6
Diff. $\frac{89.1}{2}$ = 44.55	45.6	49.5	46.3	47.6	49.5
Sn = 117.6	Sb = 120.6	Te = 128.3	J = 126.8	Cs = 133.0	Ba = 137.1
Diff. 89.4 = 2.44.7	87.4 = 2.43.7	—	—	(71 = 2.35.5)	
Pb = 207.0	Bi = 208 0	—	—	(Tl = 204?)	—

4wertig	4werthig	4werthig	2werthig		
{Mn = 55.1 {Fe = 56.0	Ni = 58.7	Co = 58.7	Zn = 65.0	Cu = 63.5	
Diff. {49.2 {48.3	45.6	47.3	46.9	44.4	
Ru = 104.3	Rh = 104.3	Pd = 106.0	Cd = 111.9	Ag = 107.94	
Diff. 92.8 = 2.46.4	92.8 = 2.46.4	93.0 = 2.46.5	88.3 = 2.44.5	88.2 = 2.44.4	
Pt = 197.1	Jr = 197.1	Os = 199.0	Hg = 200.2	Au = 196.7	

Mendelejeff, welcher nachstehende Zusammenstellung der Elemente enthielt.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Jr = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Y = 60	Di = 95		
		? In = 75.6	Th = 118?		

Im begleitenden Texte war gesagt, dass die nach der Grösse des Atomgewichtes geordneten Elemente eine stufenweise Abänderung der Eigenschaften zeigen, dass die Grösse des Atomgewichtes die Eigenschaften bedinge, dass einige Atomgewichte der Berichtigung bedürftig und die Entdeckung neuer Elemente vorherzusehen sei; daneben noch einige weniger wichtige Bemerkungen. Diese Gesichtspunkte hat also Hr. Mendelejeff jedenfalls vor mir und wahrscheinlich überhaupt zuerst veröffentlicht, soweit nicht die Prioritätsansprüche des Hrn. Newlands [1]), die ich bis jetzt nicht habe prüfen können, berechtigt sein sollten.

Man sieht aber sogleich, dass Hrn. Mendelejeff's Tafel nicht eine einzige nach der Grösse der Atomgewichte fortlaufende Reihe, sondern deren drei enthält, die sich nicht an einander reihen lassen und von sehr ungleicher Länge sind. Es ist das um so auffallender, als diese Discontinuität der Reihe nur durch die Einschaltung von sieben unsicher und, wie wir jetzt wissen, unrichtig bestimmten Atomgewichten (Er, Y, In, Ce, La, Di, Th) hervorgebracht wurde. Hätte Hr. Mendelejeff damals Werth auf die Herstellung einer einzigen Reihe gelegt, so würde er ohne Zweifel diese Atomgewichte anders angenommen haben.

Meine bald darauf veröffentlichte, im December 1869 geschriebene Abhandlung: „Die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte“ [2]) enthielt die nachstehende erste zu einer ein-

[1]) Siehe Fittica, Jahresber. f. 1878, S. 8.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 7. Suppl., S. 354.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B = 11.0	Al = 27.3	—	—	—	?Jn = 113.4	—	Tl = 202.7
	C = 11.97	Si = 28	Ti = 48	—	Zr = 89.7	Sn = 117.8	—	Pb = 206.4
	N = 14.01	P = 30.9	V = 51.2	As = 74.9	Nb = 93.7	Sb = 122.1	Ta = 182.2	Bi = 207.5
	O = 15.96	S = 31.98	Cr = 52.4	Se = 78	Mo = 95.6	Te = 128?	W = 183.5	—
—	F = 19.1	Cl = 35.38	Mn = 54.8	Br = 79.75	Ru = 103.5	J = 126.5	Os = 198.6?	—
			Fe = 55.9		Rh = 104.1		Jr = 196.7	
			Co = Ni = 58.6		Pd = 106.2		Pt = 196.7	
Li = 7.01	Na = 22.99	K = 39.04		Rb = 85.2		Cs = 132.7		—
			Cu = 63.3		Ag = 107.66		Au = 196.2	
? Be = 9.3	Mg = 23.9	Ca = 39.9		Sr = 87.0		Ba = 136.8		—
			Zn = 64.9		Cd = 111.6		Hg = 199.8	

zigen Reihe zusammengefügte Uebersicht aller bis dahin sicher bestimmten Atomgewichte, darunter das des Indiums auf Grund des periodischen Gesetzes berichtigt, wie es bald darauf Bunsen bestätigte.

Diese Zusammenstellung ist aus einer Ergänzung meiner früheren hervorgegangen, von der sie sich äusserlich dadurch unterscheidet, dass die auf einander folgenden Atomgewichte nicht horizontal neben, sondern, wie bei Mendelejeff, vertical unter einander gestellt sind. Von Mendelejeff's Tafel ist sie besonders durch den Wegfall jener unrichtig angenommenen Atomgewichte und durch die regelrechte Einreihung der aus jener oben hinausragenden Reihen verschieden. Ich zeigte zugleich an der Hand meiner graphischen Darstellung der Atomvolumina, dass diese von mir eingereihten Elemente nur einen Theil der Eigenschaften der ihnen entsprechend gestellten anderen besitzen, so dass einige Eigenschaften erst in der zweitnächsten Periode wiederkehren, die Periodicität also eine doppelte ist. Diese Thatsache hat Hr. Mendelejeff später, ohne mich zu nennen, verwerthet als Unterschied seiner „paaren“ und „unpaaren Reihen“.

Ich wäre in meiner Arbeit gern auf die Verschiedenheiten unserer Tafeln näher eingegangen; aber bei dem damals beschränkten und fest begrenzten Raume der Annalen durfte ich die Freundlichkeit der Redaction, die mir ganz ausnahmsweise die Veröffentlichung einer keine neuen experimentellen Daten enthaltenden Abhandlung verstattete, nicht missbrauchen und musste mich der äussersten Kürze befleissigen. Ich sagte daher, meine Tafel sei „im Wesentlichen“ (d. h. in der Anordnung nach der Grösse der Atomgewichte) „identisch mit der von Mendelejeff gegebenen“. Dies war vielleicht etwas zuviel Höflichkeit; aber jedenfalls besser, als hätte ich mir zuviel Verdienst zugeschrieben.

Hr. Mendelejeff hat so ziemlich alles, was ich zu seiner Arbeit hinzugefügt, in seine mit Recht berühmte Abhandlung: „Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente“ [1]) als richtig aufgenommen, mich und meine Arbeit aber mit keiner Sylbe erwähnt. Nach einer seiner früheren ähnlichen Tafel I druckt er als Tafel II die folgende ab, welche der meinen viel ähnlicher ist als seiner früheren, nur dass sie, wie meine erste, die Atomgewichte horizontal statt vertical fortlaufen lässt, und dass die Reihen ein wenig anders abgetheilt sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 8. Suppl., S. 133, 1871.

Reihen	Gruppe I R^2O	Gruppe II RO	Gruppe III R_2O_3	Gruppe IV RH_4 RO_2	Gruppe V RH_3 R_2O_5	Gruppe VI RH_2 RO_3	Gruppe VII RH R_2O_7	Gruppe VIII RO_4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59 Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	? Y = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104 Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138	? Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	? Er = 178	? La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197 Pt = 198, Au = 199
11	(An = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

Da mit der Verlegung nach München die Redaction der Annalen eine freiere Verfügung über den Raum der Zeitschrift gewonnen hatte, so konnte Hr. Mendelejeff in einer umfangreichen Abhandlung manches ausführen, was mir kaum anzudeuten vergönnt war. Er hat aber auch eine Reihe von neuen und besonders wichtigen Gesichtspunkten eingeführt, welche unsere Kenntniss dieses Gegenstandes bedeutend förderten. Ich rechne dahin vor allem die Betrachtung des chemischen Werthes der Elemente, wie er sich aus der Zusammensetzung ihrer nicht flüchtigen Verbindungen, namentlich der Oxyde, ergiebt, und seine ebenso glücklichen als kühnen Vorausbestimmungen der Eigenschaften noch unentdeckter Elemente, wie des Galliums und des Scandiums. Ich gestehe bereitwillig zu, dass ich damals noch zu sehr in den lediglich auf Avogadro's Hypothese beruhenden Molekulargewichtsbestimmungen befangen war, um nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen zur Grundlage von Betrachtungen über den chemischen Werth zu machen, und dass mir die Kühnheit zu so weitgehenden Vermuthungen fehlte, wie sie Hr. Mendelejeff mit Zuversicht aussprach. Ich habe seine Betrachtungen über den chemischen Werth unter voller Anerkennung ihrer Bedeutung in meine „Mod. Theorien" aufgenommen; und über das Zutreffen seiner Voraussagungen hat sich schwerlich irgend jemand mehr gefreut als ich. Auch nach Abzug meines bescheidenen Antheils an der Entwickelung des Periodengesetzes, der Herstellung einer einzigen Reihe der Atomgewichte und der Erkenntniss der doppelten Periodicität derselben bleibt Hrn. Mendelejeff's Verdienst noch ein sehr grosses.

Ich hoffe, dass diese meine objective geschichtliche Darstellung, die ich nach dem Angriffe des Hrn. Würtz zu geben verpflichtet war, auch Hrn. Mendelejeff als genau und richtig erscheinen und ihm zu Ausstellungen keinen Anlass geben wird. Dass er mir nicht mit demselben Maasse wie ich ihm gemessen, möchte ich auch nicht zu hoch anschlagen. Es ist nicht leicht, gegen jemanden, der einem die eigenen Lieblingsgedanken unerwartet durchkreuzt, völlig objectiv gerecht zu bleiben. Auch ich hätte, als ich 1869 Hrn. Mendelejeff's erste Abhandlung fand, ihm gern zugerufen: „*Noli turbare circulos meos.*"

Tübingen, 29. Januar 1880.

---

71. A. Herzfeld: Acetylirung einiger Kohlenhydrate nach dem Liebermann'schen Verfahren.

(Eingegangen am 9. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

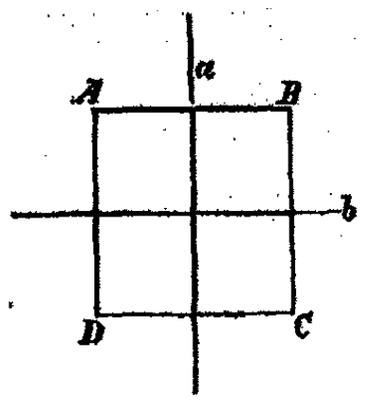
Franchimont beschreibt im vorigen Jahrgang dieser Berichte (Seite 1940) ein nach obigem Verfahren erhaltenes Acetylderivat der

Dextrose. Bereits im Juli desselben Jahres habe ich in meiner hier in Halle erschienenen Dissertation eine Beschreibung dieser Verbindung, sowie der auf dieselbe Weise erhaltenen Maltose-, Rohr- und Milchzuckeracetylverbindung und des Acetylachroo-, -erythro- und -maltodextrins veröffentlicht; ich hatte jedoch damals aus Mangel einer geeigneten Methode unterlassen, Acetylbestimmungen zu machen. Zu diesen Bestimmungen habe ich nach einigen vergeblichen Versuchen doch zuletzt das alte Schützenberger'sche Verfahren der Zersetzung mittelst Schwefelsäure geeignet gefunden. Ich erhitzte stets 0.5 g der Acetylverbindung mit 20 ccm titrirter Schwefelsäure, (welche durch Auffüllen von 351 g Schwefelsäure, spec. Gew. 1.831 = 75 pCt. SO_3 mit Wasser auf 10 l dargestellt war) in einer Lintner'schen Druckflasche bis 120° resp. 140° je nach der Zersetzlichkeit der Verbindung und titrirte mit Kalilauge zurück unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. Bei dieser Art der Zersetzung tritt keine Bräunung der Substanz ein und man erhält genaue Resultate. Letztere ergeben das interessante Factum, dass in der That in allen Fällen bei Anwendung des Liebermann'schen Acetylirungsverfahrens die höchst acetylirte Verbindung entstanden war, bei den Zuckerarten die achtfach acetylirte Verbindung eventuell unter Anhydridbildung, beim Erythro- und Achroodextrin die dreifach acetylirte. Es widerspricht dies in einigen Fällen meiner früheren Ansicht, welche nur auf Elementaranalysen gestützt war. Während in denselben der Unterschied von einer Acetylgruppe unter Umständen nur eine Differenz von 0.3 pCt. C. giebt, beträgt der Unterschied des Acetylgehaltes ungefähr 3 pCt. C_2H_3O.

Auf Beschreibung der Octacetylglycose verzichte ich hier, weil dieselbe schon von Franchimont gegeben. Ich bemerke nur, dass ich stets den Schmelzpunkt 134° (unc.) finde, während Franchimont 100° angiebt. Vielleicht liegt ein Druckfehler vor. Zur Darstellung der Verbindung verwandte ich Dextrose, welche ich selbst aus Stärke durch Inversion mit Schwefelsäure dargestellt hatte. Die Acetylbestimmungen ergaben 50.6 pCt. Acetyl; berechnet 50.7 pCt. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung.

Octacetylmilchzucker, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)$. Beim Acetyliren des Milchzuckers tritt keine heftige Reactionswärme und Bräunung auf. Die Verbindung ist fast unlöslich in Aether; aus einem Gemenge von Alkohol und Essigsäureäthyläther schied sie sich in gruppenförmigen, in Benzol und Eisessig leicht löslichen Krystallen ab; sie reducirt Fehling'sche Lösung, wie die Dextroseverbindung.

Die Acetylbestimmungen ergaben 50.21 pCt. Acetyl, berechnet 50.7 pCt.; der Schmelzpunkt liegt bei 86° (unc.). Nach der gefälligen Mittheilung des Hrn. Lüdecke stellen die Krystalle sich als recht-



winklige Täfelchen dar, deren optische Elasticitätsaxen parallel den respectiven Kanten *AB* und *BC* liegen; es sind rhombische Flächen; die Axen sieht man durch das Täfelchen nicht.

Octacetylmaltose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, in ihren Eigenschaften der Dextrosoverbindung sehr ähnlich, schmilzt höher, bei 152° (unc.). Diese Verbindung wurde gleichfalls sehr hübsch krystallisirt erhalten und zwar nach Lüdecke's Angabe in kleinen, dünnen Säulchen, deren Elasticitätsaxen einen Winkel von 5—7° mit der Kante der Säule einschliessen; die Flächen sind hier entweder monoklin oder triklin, an den Enden sind sie gewöhnlich unvollkommen begrenzt. Die Acetylbestimmung ergab 50.3 pCt. Acetyl, berechnet 50.7 pCt.

Octacetylsaccharose habe ich nicht krystallisirt erhalten können, sondern nur als gelbes, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliches Harz, welches bei 78° (unc.) schmilzt. Die Elementaranalyse stimmt ebenso gut für die siebenfach acetylirte Verbindung, auch die Acetylbestimmungen liegen stets zwischen 7 und $8C_2H_3O$. Demnach ist an der Richtigkeit letzterer Formel, sowohl beim Vergleich mit der Schützenberger'schen Verbindung als auch nach Analogie der beschriebenen Acetylderivate nicht zu zweifeln. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Schützenberger nahm an, dass seine Octacetyldiglycose mit der entsprechenden Rohrzuckerverbindung identisch sei. Das Verhalten der von mir dargestellten Verbindungen gegen Fehling'sche Lösung spricht dagegen, um andere theoretische Gründe nicht erst zu erwähnen.

Die Zusammensetzung des Acetylmaltodextrins habe ich nicht genau ermitteln können, wahrscheinlich weil gleichzeitig etwas schwer zu trennende Acetylmaltose gebildet worden war; es ist wenig schwerer löslich in den erwähnten Lösungsmitteln als die Maltoseverbindung und wurde durch Fällen mit Wasser aus der concentrirten Lösung in Alkohol und Essigsäureäther in weissen Flocken erhalten, die bei 98° (unc.) schmolzen.

Acetylerythro- und Acetylachroodextrin, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Die Acetylirung dieser beiden Dextrine geht viel schwerer von Statten, als die der Zuckerarten. Die Zeitdauer des Kochens der Substanz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron wurde auf eine volle Stunde ausgedehnt, ohne dass eine Färbung der Flüssigkeit eintrat. Elementaranalysen wie Acetylbestimmungen stimmen gleich gut zu obiger Formel. Beide Acetylverbindungen schmelzen bei 180° (unc.), sind unlöslich in kaltem, wie heissen Wasser (in letzterem sind

die Zuckeracetylverbindungen etwas löslich), in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, dagegen löslich in einem heissem Gemisch von Alkohol und Essigäther, aus dem sie beim Erkalten als Pulver ohne deutliche Krystallform ausfallen. Von Fehling'scher Lösung werden sie nicht verändert.

Halle, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation.

---

72. W. v. Miller: Rouge Français.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn heutzutage ein neuer Farbstoff ohne Patentschutz auf dem Markte erscheint, so kann man wohl annehmen, dass dessen Zusammensetzung der wissenschaftlichen Untersuchung gewisse Schwierigkeiten entgegenzusetzen vermag. Natürlich werden gerade solche Körper das Interesse der Chemiker in besonderem Grade erregen.

Ein solcher Farbstoff kommt seit geraumer Zeit unter dem Namen „Rouge Français" von Frankreich aus in den Handel und hat schon allenthalben die Aufmerksamkeit der Techniker auf sich gezogen. Ich verdanke der Güte des Hrn. Martius eine Probe dieses Handelsprodukts, dessen Untersuchung ich im Nachfolgenden der Gesellschaft mittheilen möchte.

Dieser Farbstoff stellt ein undeutlich krystallisirtes, ziegelrothes Pulver dar, das in kaltem Wasser löslich ist und Wolle schön scharlachroth anfärbt. Beim Anreiben des Farbstoffs mit wenig Wasser bemerkt man indess auch gelbe Schlieren, so dass ich bald zur Ueberzeugung kam, es müsse hier ein Gemenge zweier Farbstoffe, eines rothen und eines gelben, vorliegen. Beim Erhitzen blähte sich die Substanz auf nach Art der Pharaoschlange und hinterliess als Aschenrückstand Natronsalze mit all den Verunreinigungen, welche dem rohen Aetznatron zukommen. Dieses Verhalten sowie der Nachweis von Stickstoff und Schwefel machten es wahrscheinlich, dass ich das Natronsalz von Azofarbstoffen vor mir hatte, die ein oder mehrere Sulfoxyle enthielten.

Ich suchte zunächst die Componenten dieser Farbstoffe kennen zu lernen, indem ich sie durch Kochen mit Wasser[1]) und Zinkstaub reducirte. Die Azofarbstoffe spalten sich bei dieser Reaction bekanntlich unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Componenten als Amidoverbindungen. So giebt

---

[1]) Es ist besser, Wasser statt Salzsäure anzuwenden. Die Reduction geht ebenso gut von Statten, ohne dass sich Zinksalze bilden, welche die Untersuchung der Reductionsprodukte erschweren.

z. B. Chrysoïdin ($C_6H_5N=N\cdots C_6H_3(NH_2)_2$) bei der Reduction Anilin und Triamidobenzol.

Nach längerem Kochen filtrirte ich vom Zinkstaub und konnte aus dem Filtrat zwei Säuren gewinnen, die beide Stickstoff und Schwefel enthielten. Die eine war schwer löslich in Wasser und gab beim Erhitzen mit Alkalien den Geruch nach Naphtylamin. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Naphtylaminsulfosäure:

Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$		Gefunden
C	53.81	54.16
H	4.36	4.44
N	6.28	6.9 .

Aus der Mutterlauge dieser Säure liess sich eine zweite gewinnen, die sich durch ihre Eigenschaften (sie krystallisirte in rhombischen Tafeln und gab beim Erhitzen mit Natronkalk Anilin) und analytische Zahlen als Sulfanilsäure erwies.

Berechnet für $C_6H_7NSO_3$		Gefunden
C	41.62	41.79
H	4.0	4.24.

Den Zinkrückstand befeuchtete ich mit Ammoniak und extrahirte ihn mit Aether. Dieser nahm eine Substanz auf, die offenbar sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft war, denn die ätherische Lösung dunkelte rasch und hinterliess beim Verdunsten einen harzigen, dunkelbraunen Rückstand, der sich einer weiteren Reinigung unzugänglich erwies.

Endlich mag noch erwähnt werden, dass beim Destilliren des alkalisch gemachten Reductionsproduktes mit Wasserdampf Spuren von Anilin und Ammoniak übergingen, so dass man auf eine weitgehende Reductionsfähigkeit dieser Azokörper schliessen darf.

Es hatten sich demnach als Reductionsprodukte neben Spuren von Anilin und Ammoniak hauptsächlich zwei Sulfosäuren gebildet, Naphtylaminsulfosäure und Sulfanilsäure, und ausserdem ein undefinirbares, harziges Produkt. Um die ursprünglichen Farbstoffsäuren zu isoliren, versetzte ich das Handelsprodukt mit Salzsäure und krystallisirte die dunkelrothe Ausscheidung so lange aus Weingeist unter Zusatz von Salzsäure um, bis ich einheitlich aussehende Krystallnadeln erhielt. In diesen hatte sich, wie Färbversuche ergaben, der gelbe Gemengtheil des Farbstoffs angehäuft; eine völlige Trennung vom rothen erwies sich als unmöglich.

Diese Nadeln nahmen beim Trocknen bei 100° einen grünen Metallschimmer an, waren schwefel- und stickstoffhaltig und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_4S$	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_4S$	Gefunden	
59.48	58.54	59.56	59.83
4.37	3.66	4.22	4.20
9.33	9.76	—	9.89.

Eine Verbindung der ersten Formel konnte entstanden sein aus Diazonaphtylaminsulfosäure und einem der Kresole oder dem Anisol. Die der zweiten Formel aus Diazosulfanilsäure und Naphtol, wodurch bekanntlich ein gelber Farbstoff entsteht. Die letzte Annahme schien mir trotz der schlechter stimmenden Zahlen [1]) die richtige, denn obwohl obige Phenole mit Diazonaphtylaminsulfosäure auch gelbe Farbstoffe lieferten, so kam doch mit grösserer Wahrscheinlichkeit die Naphtylaminsulfosäure dem rothen Farbstoff zu. Einen solchen erhält man, wenn man Diazonaphtylaminsulfosäure mit β-Naphtol zusammenbringt, und es lag nun die Vermuthung nahe, dass das Rouge Français in der Weise hergestellt worden ist, dass man auf ein diazotirtes Gemenge von Sulfanilsäure und Naphtylaminsulfosäure β-Naphtol hatte einwirken lassen.

Eine Reindarstellung der rothen Farbstoffsäure ist nicht möglich, dagegen gelingt deren Isolirung in der Form des Kalksalzes. Ich bemerkte, dass, während die Barytsalze beider Säuren in heissem Wasser schwer löslich waren, das Kalksalz des gelben Farbstoffs entschieden leichter löslich war als das des rothen, und ich kochte deshalb den Niederschlag, den die beiden Farbstoffe mit Chlorcalcium gaben, so lange mit heissem Wasser aus, bis ich im Rückstand schöne, rothe Nadeln behielt, die allem Anscheine nach einheitlich waren.

Diese Krystalle sind sehr schwer wasserfrei zu bekommen und äusserst schwer verbrennlich. Nach mehrtägigem Trocknen bei 170 —200°, wobei sie allmählig einen grünen Metallschimmer annahmen, wurden sie analysirt und gaben Zahlen, welche genügend auf das Kalksalz einer Naphtolazonaphtalinsulfosäure stimmten:

Berechnet für $Ca(C_{30}H_{13}N_2SO_4)_2$		Gefunden
C	60.45	59.87
H	3.27	3.94
Ca	5.03	4.81.

Es erübrigte nun noch, in diesen Farbstoffen die Anwesenheit von β-Naphtol zu constatiren, das bei der Reduction als Amidonaphtol abgespalten worden sein musste. Zum Theil war dieser Körper offenbar in die wässerige Lösung gegangen, welche an der Luft rasch eine dunkelbraune Farbe annahm, zum grössten Theil aber beim Zinkrückstand geblieben, aus dem ich ihn in oben beschriebener Weise durch Aetherextraction als dunkles Harz gewann. Dieses Harz liess sich zwar nicht reinigen, aber es gab eine sehr schöne Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure. In dieser löste es sich mit smaragdgrüner Farbe, die bei gelindem Kochen in ein prachtvolles Indigblau,

[1]) Eine geringe Beimengung von Naphtolazonaphtalinsulfosäure, welcher die Zahlen: C = 68.49 pCt. H = 3.70 pCt. zukommen, musste natürlich den Kohlenstoff wesentlich herunterdrücken.

dann in ein etwas schmutziges Weinroth überging. Zum Vergleich reducirte ich den Farbstoff Mandarin, dessen einer Component bekanntlich β-Naphtol ist in gleicher Weise, zog den Zinkrückstand mit Aether aus und behielt nach dem Verdunsten desselben ein dunkles Harz, welches mit concentrirter Schwefelsäure genau dieselben Farbenerscheinungen zeigte. Es dürfte wohl mit dieser Reaction die Anwesenheit von β-Naphtol in Azofarbstoffen leicht nachzuweisen sein.

Rouge Français ist demnach ein Gemisch der Natronsalze zweier Farbstoffsäuren:

einer gelben von der Formel $SO_3H\cdots C_6H_4N_2\cdots(\beta)C_{10}H_6OH$ und
einer rothen - - - $SO_3H\cdots C_{10}H_6N_2\cdots(\beta)C_{10}H_6OH$.

Beide Farbstoffsäuren krystallisiren in Nadeln und liefern schwer lösliche Barytsalze. Von den Kalksalzen ist das der gelben Säure in heissem Wasser leicht, das der rothen schwer löslich.

Mischt man 30 Theile des gelben mit 70 Theilen des rothen Farbstoffs zusammen und färbt mit diesem Gemenge, so erhält man genau dieselbe Nüance wie mit Rouge Français.

Berlin, Januar 1880.

---

73. P. Melikoff: Ueber Oxyacrylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir aus Acrylsäure durch directe Addition von Unterchlorigsäure erhaltene Monochlormilchsäure [1]) spaltet leicht die Elemente der Salzsäure ab und geht in eine Säure über, deren empirische Zusammensetzung der Pyrotraubensäure entspricht, von dieser letzteren aber sich durch ihre Eigenschaften unterscheidet. Ich schlage vor, diese Säure Oxyacrylsäure zu nennen. Um sie zu erhalten, setzte ich zu der mit 2—3 Th. Alkohol verdünnten Chlormilchsäure allmälig kalte, alkoholische Kalilösung, während die Mischung fortwährend abgekühlt und öfter geschüttelt wurde. Zuerst wird Chlorkalium und nach einiger Zeit werden auf den Wänden des Gefässes kugel- oder nierenförmige, aus kleinen, nadelförmigen Prismen bestehende Krystallaggregate abgeschieden. Nach dem Erkalten und vollständigen Abscheiden des erwähnten Kalisalzes wird der Niederschlag abfiltrirt, einige Mal mit kaltem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Um die letzten Spuren Aetzkali zu entfernen, schüttelt man die Masse mit Alkohol, leitet Kohlensäure ein und zieht darauf das oxyacrylsaure Kalium mit heissem Alkohol aus. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich dasselbe auf den Gefässwänden in

[1]) Diese Berichte XII, 2227.

der oben beschriebenen Weise ab. Die Analyse des durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Resultate: Beim Trocknen bei 70 bis 75° C. verliert das Salz 6.48 pCt. Wasser. — Ueber 80° C. fängt es an sich zu zersetzen und geht in eine zerfliessliche, braune Masse über.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_3H_3KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$
C	26.82	26.79	26.66
H	3.05	3.15	2.96
K	28.74	—	28.88
H_2O	6.48	—	6.66.

Diese Analyse führt zur Formel $C_3H_3KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Erhitzen über freiem Feuer, sowie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entzündet sich das Salz plötzlich unter Verbreitung eines brenzlichen Geruches.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Silbernitrat in der Kälte erhalten. Die krystallinische, mit kaltem Wasser einige Mal gewaschene Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sich beim Erkalten ziemlich grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln abschieden. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_3AgO_3$
C	18.52	18.46
H	1.63	1.53.

Das Silbersalz ist am Lichte ziemlich beständig und zersetzt sich im trockenen Zustande schon bei 100° C. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung eines Silberspiegels. Auf freiem Feuer erhitzt, verpufft das Salz, aus welchem Grunde auch das Silber als Chlorsilber bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechn. f. $C_3H_3AgO_3$
Ag	55.19	55.39.

Um die freie Säure zu erhalten, löste ich das Kalisalz in einer möglichst kleinen Quantität Wasser, setzte eine äquivalente Menge Schwefelsäure zu und zog mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von stark saurer Reaction und schwachem, an Fettsäuren erinnernden Geruch. Beim Erwärmen verflüchtigt sich die Säure, und besitzt ihr Dampf einen erstickenden Geruch und die Eigenschaft, die Schleimhäute stark anzugreifen. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Wasser. Um mich davon zu überzeugen, dass die Säure sich nicht bei der oben angeführten Operation verändert hat, habe ich sie mit alkoholischer Kalilauge neutralisirt und dabei das Kalisalz mit allen Eigenschaften

des direct aus Chlormilchsäure erhaltenen Salzes wiedergewonnen. Die freie Säure wie auch ihre Salze haben nicht die Eigenschaft, Eisenvitriollösung roth zu färben, welche Reaction für Pyrotraubensäure charakteristisch ist. Das Calciumsalz wurde durch Neutralisiren mit Calciumcarbonat und Fällen mit Alkohol erhalten. Es bildet einen pulverigen, sich sehr leicht in kaltem Wasser lösenden Niederschlag, aus dem nach Zusatz von Schwefelsäure durch Aether wieder die freie Säure unverändert ausgezogen wird. Erwärmt man aber die wäserige Lösung des Calciumsalzes kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten körnige, aus mikroskopischen Tafeln bestehende Krystalle ab. Beim Zersetzen dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure kann durch Aether keine Säure mehr ausgezogen werden, jedoch erhält man eine solche beim Abdampfen der wäserigen Lösung in Form eines dickflüssigen Syrup.

Die Analyse des Calciumsalzes gab:

Beim Trocknen bei 120° C. verliert es 12.50 pCt. Wasser.

	Gefunden
C	25.37
H	5.06
Ca	13.97.

Diese Analyse führt zur Formel des glycerinsauren Calciums,

$$C_3H_5CaO_4 + H_2O.$$

Also geht das Calciumsalz der Oxyacrylsäure unter Fixirung eines Moleküls Wasser in das Calciumsalz der Glycerinsäure über. — Auch die freie Oxyacrylsäure kann beim Erwärmen mit Wasser in Glycerinsäure übergeführt werden. Die auf diese letzte Art dargestellte, freie Säure, sowie die Analyse und Eigenschaften des Calcium-, Silber- und Bariumsalzes lassen keinen Zweifel über die Identität mit Glycerinsäure. Ich möchte hier noch bemerken, dass die Lösung des Silbersalzes der flüssigen Chlormilchsäure beim Kochen gleichfalls Glycerinsäure giebt. Lässt man auf die Oxyacrylsäure rauchende Salzsäure einwirken, so erwärmt sich die Mischung bis zum Sieden. Nach dem Entfernen des Ueberschusses an Salzsäure wird durch Aether das Reactionsprodukt ausgezogen, welches nach dem Verjagen des Aethers als eine flüssige, sehr bald krystallinisch erstarrende Säure zurückbleibt. Die Krystalle derselben bilden dünne, federartig gruppirte, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78 — 79° C. liegt. Die Analyse dieser Säure führte zur Formel der Chlormilchsäure:

	Berechnet	Gefunden
Cl	28.4 pCt.	28.5 pCt.
C	28.94 -	28.91 -
H	4.07 -	4.01 pCt.

Es ist also diese Säure mit der von Richter [1]) aus Epichlorhydrin durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Chlormilchsäure identisch. Die aus der Acrylsäure mittelst Unterchlorigsäure dargestellte Chlormilchsäure konnte ich nicht krystallinisch erhalten, obgleich ich sie durch Zersetzen des Barytsalzes und Ausziehen mit Aether rein dargestellt habe. Die flüssige und krystallinische Chlormilchsäure unterscheiden sich auch durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure. Beide Säuren wurden gleichzeitig mit bei 0° gesättigter Salzsäure 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt und dann der Röhreninhalt mit Aether ausgeschüttelt. Die erste (flüssige) Säure ging dabei in die krystallinische, bei 50° C. schmelzende Bichlorpropionsäure über; die zweite (krystallinische) blieb unverändert.

Odessa, Universitätslaboratorium, 23. Januar/4. Februar 1880.

---

74. Hermann W. Vogel: Ueber die neuen Wasserstofflinien und die Dissociation des Calciums.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Nach den bisher geltenden Anschauungen soll das Spectrum des Wasserstoffs im Wesentlichen aus vier Linien bestehen. Bei meinen photographischen Aufnahmen mit Wasserstoff gefüllter Geisslerröhren erhielt ich jedoch neben den vier bekannten Hauptlinien noch eine grosse Zahl anderer, von denen namentlich mehrere im Violett und Ultraviolett durch ihre Intensität und Schärfe auffielen. Ich habe diese photographirten Spectren nebst Beschreibung im Juli vorigen Jahres publicirt [2]).

Um nachzuweisen, dass diese neuen Linien dem Wasserstoff selbst und nicht etwa einem beigemengten fremden Gase angehören, photographirte ich neuerdings (bei Gelegenheit einer gemeinschaftlich mit Hrn. Paalzow unternommenen Untersuchung des Sauerstoffspectrums) das Spectrum des elektrolytisch entwickelten, nach meiner Meinung chemisch reinen Wasserstoffgases zu wiederholten Malen. Ich erhielt dabei, von einzelnen später zu beschreibenden Ausnahmen abgesehen, dieselben Linien wie früher und nehme nach diesen Resultaten nicht länger Anstand, diese Linien dem Wasserstoff zuzurechnen.

Unter diesen neuen Linien fällt besonders eine durch ihre Helligkeit und durch ihr Zusammenfallen mit der Linie H' (Fraunhofer) auf, die gewöhnlich dem Calcium zugeschrieben wird. (Bekanntlich gehört diesem Stoffe auch die Linie H" Fraunhofer an.) Die Exi-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. 20, S. 193.

[2]) Siehe Monatsberichte der Akad. der Wissensch., Berlin 1879, S. 550.

stens dieser ausgezeichneten Linie, die in allen meinen Wasserstoffspectren enthalten ist, nach neueren Messungen etwas weniger brechbar erscheint als H' (Fraunhofer) und welche ich als fünfte Hauptwasserstofflinie (Hd_ε [1]) bezeichne, veranlasst mich zu einigen, wie ich glaube, nicht uninteressanten Schlussfolgerungen.

Lockyer [2]) hat auf Grund der Thatsache, dass das Spectrum des Calciums in hoher Temperatur sich ändert, die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe dissociirt werde und in zwei Körper X und Y zerfalle, von denen dem einen die erste H-Linie, dem andern die zweite (Fraunhofer) angehören soll. Es ist ihm aber bisher noch nicht gelungen, diese Dissociation des Calciums mit irdischen Wärmequellen durchzuführen. Dagegen glaubt er, dass solche in der hohen Temperatur der „weissen" Fixsterne, welche man als die heissesten betrachtet, geschehe. Er fusst dabei auf eine Beobachtung von Huggins, welcher u. A. die Spectra des Sirius und der Vega photographirte und dadurch feststellte, dass von den beiden dicken H-Linien des Sonnenspectrums nur die erste in den bewussten Sternspectren enthalten ist, während die zweite gänzlich fehlt oder kaum sichtbar ist.

Ich deute diese Thatsache in andrer Weise, indem ich auf Grund meiner Wasserstoffspectralaufnahmen die in den Fixsternspectren isolirt gesehene angebliche H'-Linie nicht den Calcium zurechne, sondern als fünfte Wasserstofflinie betrachte.

Ich bin zu dieser Anschauung um so mehr berechtigt, als gerade die Wasserstofflinien in den Spectren genannter Sterne in ausgezeichneter Weise entwickelt sind und viel breiter und intensiver erscheinen als die Wasserstofflinien des Sonnenspectrums.

Eine noch grössere Stütze gewinnt aber meine Ansicht durch die erst jüngst in No. 2 der Comptes rendus 1880 von Huggins publicirten Details seiner Sternspectra. Huggins giebt darin eine Liste der im Violett und Ultraviolett photographirten Sternlinien nach Wellenlängen. Die beiden ersten Linien (er führt 12 auf) sind die bereits bekannten Wasserstofflinien Hd_γ und Hd_δ, die folgenden stimmen aber in so augenfälliger Weise mit meinen neuen Wasserstofflinien, deren Wellenlängen ich bereits vor 8 Monaten publicirte, überein, dass an ihrer Identität kaum noch gezweifelt werden kann. Hier das Verzeichniss:

Huggins' Sternlinien Wellenlängen	meine neuen Wasserstofflinien Wellenlängen [3])
3968	3968
3887.5	3887
3834	3834
3795	3795

[1]) Ich bezeichne Wasserstoff hier mit Hd, um die Verwechselung mit H Fraunhofer zu vermeiden.

[2]) Proc. Royal Soc. XXVIII, 157. Beiblätter zu Wiedemann's, Ann. 1829, S. 103.

[3]) Siehe Berichte der Berliner Akademie 1879 S. 591. 592.

Weitere, stärker brechbare Linien habe ich noch nicht erhalten, da ich mit Glasprismen arbeitete, welche das ultraviolette Licht stark absorbiren. Huggins benutzte Quarzprismen und erhielt in Folge dessen noch sechs Sternlinien jenseits Wellenlänge 3790. Die frappante Uebereinstimmung der gegebenen Wasserstofflinien mit Huggins' Sternlinien berechtigt aber zu der Vermuthung, dass auch die übrigen Linien im Spectrum der weissen Sterne dem Wasserstoff angehören [1]).

Es bedarf noch der genaueren Untersuchung mit Apparaten grösserer Dispersion, um die Frage zu entscheiden, ob die neuen Wasserstofflinien auch im Sonnenspectrum enthalten sind [2]). Die fünfte Wasserstofflinie wird sich schwer erkennen lassen, da sie durch die anliegende, sehr breite Calciumlinie H' verdeckt wird. Ich vermuthe aber, dass dieselbe schon in der Chromosphäre gesehen worden ist.

Lockyer weist auf die Beobachtungen Young's hin, nach welchen die H'-Linie (Fraunhofer) 25 mal, die H''-Linie nur 50 mal „in die Chromosphäre injicirt" gesehen wurde, und erklärt dieses selbstständige Auftreten der H'-Linie (ohne H'') aus der von ihm vorausgesetzten Dissociation des Calciums. Ich dagegen deute die von Young einzeln (ohne die H''-Linie) gesehene H'-Linie als die fünfte Wasserstofflinie Hd_ε.

Berlin, 6. Februar 1880.

---

75. C. Liebermann und M. Voeltzkow: Ueber Phenylsenfölglycolid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Vor einiger Zeit hat der Eine [3]) von uns in Gemeinschaft mit A. Lange darauf hingewiesen, dass dem Sulfhydantoïn und seinen phenylirten und tolylirten Abkömmlingen sowie einer Anzahl ähnlicher Verbindungen wegen ihrer Spaltung in Sulfoglycolsäure ($SH.CH_2.CO_2H$) eine andere als die bisher angenommene Constitution zugeschrieben werden müsse, da in ihnen dieser Reaction zufolge der Rest $---CH_2.CO_2H$ nicht mit dem Stickstoff, sondern mit dem Schwefel in direkter Bindung steht. Zugleich ergab diese Constitutionsauffassung, dass bei der Bildung der genannten Verbindungen der

---

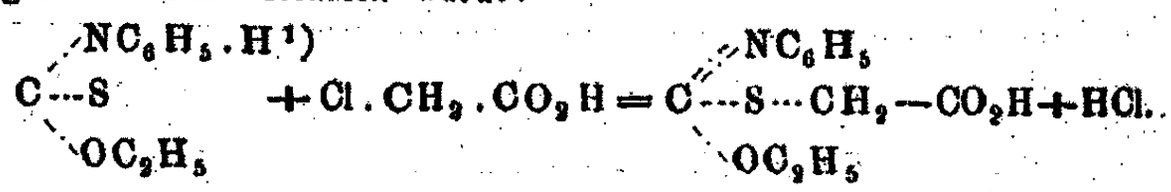
[1]) Bei einer in den letzten Tagen wiederholten Aufnahme eines Wasserstoffspectrums von ausgezeichneter Helligkeit erhielt ich noch eine neue Linie; ihre Wellenlänge ergab sich zu 3769. Huggins giebt eine Sternlinie an zu 3767.5, eine Uebereinstimmung, die die oben gegebene Ansicht noch mehr bekräftigt.

[2]) Bekanntlich sind nicht alle Linien der irdischen Stoffe, deren Existenz in der Sonne als erwiesen erachtet wird, umgekehrt zu sehen.

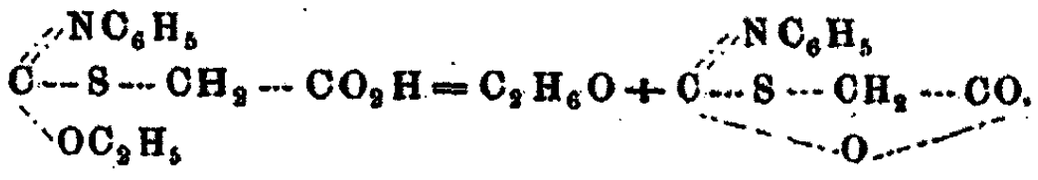
[3]) Diese Berichte XII, 1588.

Schwefel in einer neuen, eigenthümlichen Weise betheiligt ist, wie sie damals schon für die alkylirten Thiamide von Wallach, Bernthsen u. A. erkannt war und seitdem auch durch die Entstehung von Hofmann's sog. Chloraenföl bestätigt worden ist. Am Schluss unserer Mittheilung hoben wir damals hervor, dass, da sonach die Bildung der Sulfhydantoïne aus den Sulfoharnstoffen auf der Reaction des doppeltgebundenen Schwefelatoms beruhe, auch andere schwefelhaltige Verbindungen, in denen die Amidgruppen ganz oder theilweise fehlen, in analoger Weise würden reagiren können, und stellten Versuche mit solchen Verbindungen z. B. den Sulfurethanen in Aussicht.

Wir haben zunächst die Wirkung der Chloressigsäure auf Phenylsulfurethan untersucht, wobei wir gleiche Moleküle beider Verbindungen in wenig absolutem Alkohol gelöst mehrere Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzten. Wir erwarteten, dass die Reaction in folgender Weise verlaufen würde:



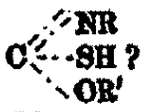
Die gebildete, in weissen Blättchen krystallisirte Verbindung besass jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern entspricht der Formel $C_9H_7NSO_2$, welche durch Austritt eines Moleküls Alkohol aus der erwarteten zu Stande kommt. Da der Alkoholaustritt hier nur in einer Weise möglich ist, kommt dieser Verbindung folgende Constitutionsformel zu:



Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und kochendem Wasser löslich; aus letzterem krystallisirt sie in langgestreckten, schönen, weissen Blättchen, welche bei 148° schmelzen und sich fast unzersetzt verflüchtigen lassen. Ihre Zusammensetzung wurde

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2S$
C	56.22 pCt.	55.96 pCt.
H	3.68 -	3.63 - .

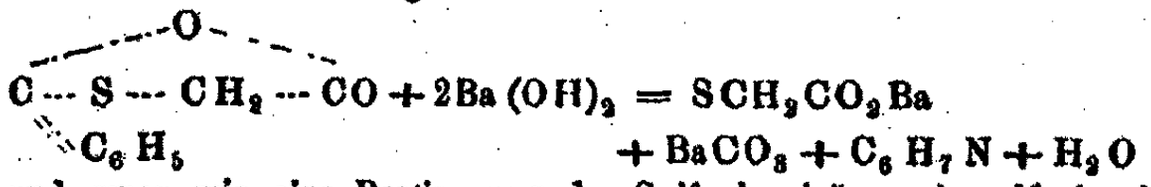
---

[1]) Oder ist die Formel der Sulfurethane  ? Diese Frage soll demnächst entschieden werden. Jedenfalls löst sich Phenylsulfurethan in warmem Barytwasser, greift in ätherischer Lösung Natrium an und giebt eine weisse Silberfällung.

L.

Sie ist, wie auch der direkte Vergleich zeigte durchaus identisch mit dem bisher unbenannten Zersetzungsprodukt, welches Lange bei der Einwirkung von Salzsäure auf Diphenylsulfhydantoïn [1]) erhielt.

Beim Kochen mit Barythydrat zerfällt unsere Verbindung sofort unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt, während Anilin überdestillirt und die rückständige Lösung, mit der vortrefflichen Reaction von Andreach geprüft, Sulfoglycolsäure enthält. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:



$$C\begin{<}\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -S-CH_2-CO\\ -C_6H_5\end{matrix} + 2Ba(OH)_2 = SCH_2CO_2Ba + BaCO_3 + C_6H_7N + H_2O$$

und zwar wie eine Bestimmung der Sulfoglycolsäure als sulfoglycolsaures Queckeilber ergab ziemlich quantitativ.

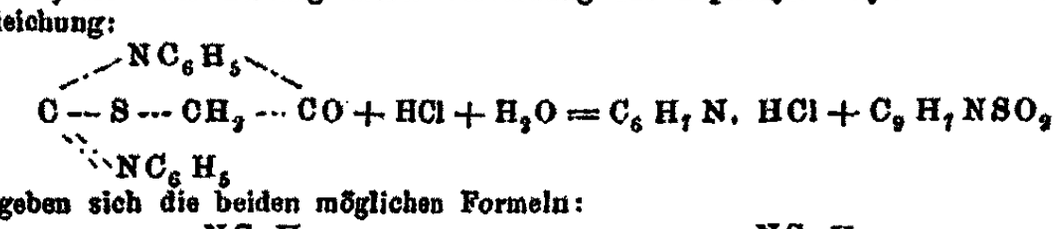
Um den Einwand auszuschliessen, dass unsere Verbindung sich hier wie in dem Versuch von Lange aus Diphenylsulfoharnstoff gebildet habe, welcher durch partielle Zersetzung des Phenylsulfurethans mittelst geringer Mengen Salzsäure hätte entstanden sein können, wurde Phenylsulfurethan mit Alkohol und ein klein wenig Salzsäure im Rohr erhitzt. Diphenylsulfoharnstoff wurde unter diesen Versuchsbedingungen nicht beobachtet; unsere Verbindung entsteht daher primär aus dem Urethan.

Für unsre Verbindung ergiebt sich, wenn man den Spaltstrich wie in beistehender Formel  zieht, leicht der Name

Phenylsenfölglycolid, welcher eine bequeme Namenbildung für eine Reihe zu erwartender, analoger Verbindungen einschliesst. Diese Benennung musste eine direktere Synthese der Verbindung nahe legen. Senföl und Glycolid reagiren indess der Unlöslichkeit des Glycolids wegen nicht oder schwer auf einander; Senföl und Chloressigsäure allein verharzen bei 150°. Erhitzt man gleiche Moleküle Senföl und

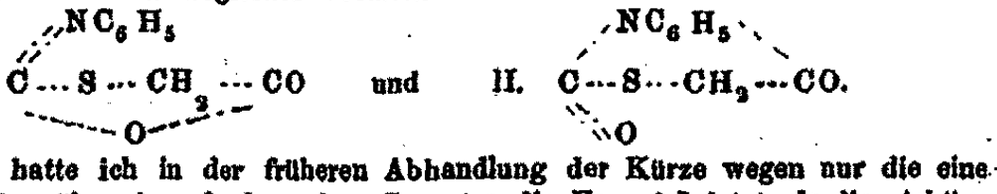
---

[1]) Aus der Bildung dieser Verbindung aus Diphenylsulfhydantoïn nach der Gleichung:



$$C\begin{<}\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -S-CH_2-CO\\ -NC_6H_5\end{matrix} + HCl + H_2O = C_6H_7N.HCl + C_9H_7NSO_2$$

ergeben sich die beiden möglichen Formeln:



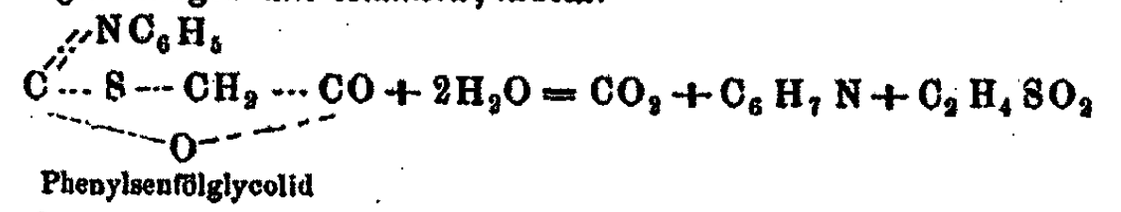
I. $C\begin{<}\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -S-CH_2-CO\\ -O-\end{matrix}$ und II. $C\begin{<}\begin{matrix}=NC_6H_5\\ -S-CH_2-CO.\\ =O\end{matrix}$

Von diesen hatte ich in der früheren Abhandlung der Kürze wegen nur die eine (II.) erwähnt, während nach dem oben Gesagten die Formel I jetzt als die richtige zu bezeichnen ist. L.

Chloressigsäure unter Zusatz von etwas Alkohol auf 160—170°, so bildet sich fast quantitativ Phenylsenfölglycolid, so dass diese Reaction die beste Methode zur Darstellung der Verbindung abgiebt. Da sich in ihr jedoch vorübergehend Phenylsulfurethan bilden kann, so ist sie für die Reactionsfähigkeit des Senföls selbst nicht beweisend. Schliesslich haben wir das Phenylsenfölglycolid zu erhalten versucht, indem wir Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas alkoholfreiem Aether einschmolzen. Das erhaltene Produkt scheint aber eine andere Verbindung oder wenigstens viel unreiner zu sein als bei dem Zusatz von Alkohol.

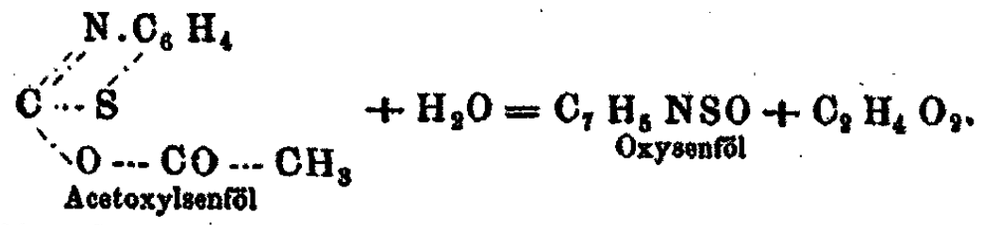
Chloressigäther scheint sich gegen Phenylsulfurethan der Chloressigsäure ähnlich zu verhalten.

Das Phenylsenfölglykolid ist dem von A. W. Hofmann als Acetoxysenföl im vorletzten Heft dieser Berichte beschriebenen Körper isomer. Die Eigenschaften beider Verbindungen sind verschieden und die Constitutionsdifferenz spiegelt sich sehr scharf in den Zerfallsgleichungen mit Alkalien, indem:



Phenylsenfölglycolid

und:



Oxysenföl

Acetoxylsenföl

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

---

76. E. Baumann: Zur Kenntniss der aromatischen Produkte des Thierkörpers.

[Aus der chem. Abtheilung des physiolog. Institutes in Berlin.]

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Die Hydroparacumarsäure ist, wie ich früher gezeigt habe, das nächste Umwandlungsprodukt des Tyrosins bei der Fäulniss [1]). Unter den Bedingungen, bei welchen ich das Tyrosin zersetzte, treten nach mehreren Tagen noch keine weiteren Zersetzungsprodukte desselben, insbesondere keine flüchtigen Phenole, auf. Diese Zersetzung bietet daher ein bequemes Mittel zur Darstellung der Hydroparacumarsäure; 20 g Tyrosin lieferten gegen 12 g reine Hydroparacumarsäure vom Schmelzpunkte 125°.

[1]) Diese Berichte XII, 1452.

Nach meinen früheren Versuchen lag es auf der Hand, dass auch aus dem Tyrosin, welches bei der Fäulniss von Eiweiss intermediär auftritt, gleichfalls Hydroparacumarsäure gebildet werden kann. Der Bestätigung dieses Schlusses[1]) bin ich durch die Versuche der HH. E. und H. Salkowski überhoben[2]).

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Tyrosin in Hydroparacumarsäure übergeführt wird, konnte es auch nicht zweifelhaft sein, dass das aus dem Eiweiss der Nahrung im Darme abgespaltene Tyrosin dort zu einem grösseren oder kleineren Theile dieselbe Zersetzung erfährt, wie bei der Fäulniss ausserhalb des Organismus. Es erschien daher angezeigt, das Auftreten der Hydroparacumarsäure und ihr Schicksal im Organismus weiter zu verfolgen; die Untersuchung des Harns versprach nach dieser Richtung weiteren Aufschluss zu bringen. Der menschliche Harn enthält, wie ich bereits mitgetheilt habe, eine Säure, welche ein sehr ähnliches Verhalten wie die Hydroparacumarsäure zeigt. Schon 5—10 ccm Harn genügen zum Nachweis derselben; verdunstet man eine kleine Menge Harn mit verdünnter Salzsäure bis alle etwa vorhandenen flüchtigen Phenole verjagt sind, und extrahirt mit Aether, so giebt der Rückstand des Aetherauszugs mit Millon's Reagenz eine starke Rothfärbung, die das Vorhandensein einer aromatischen Oxysäure anzeigt. Anilin, Toluidin etc. und bestimmte aromatische Amidosäuren geben mit Millon's Reagenz gleichfalls eine Rothfärbung, gehen aber aus stark salzsaurer Lösung nicht in den Aether über. Eine oder mehrere aromatische Oxysäuren finden sich nicht bloss ausnahmslos im menschlichen Harn, sondern ebenso im Harn vom Pferd, Hund, Kaninchen; auch der Harn von Hühnern enthält dieselben in geringerer Menge.

In reinem Zustande erhält man diese Substanz aus dem menschlichen Harn nach folgendem Verfahren: 25 Liter frischen, unzersetzten Harns werden bis auf 1½ Liter eingedampft, mit Essigsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt; um die hierbei häufig sich bildende Emulsion zu trennen, muss wiederholt Alkohol zugesetzt werden. Der Rückstand der Aetherauszüge wird, nachdem der grössere Theil der Essigsäure verjagt wurde, in Wasser gelöst, filtrirt und mit reinem Aether extrahirt. Diese 2. Aetherauszüge hinterlassen ein braunes Oel, das mit wenig Wasser extrahirt wird[3]); aus dem Filtrat werden durch Bleiacetat Farbstoffe und stickstoffhaltige Säuren entfernt; aus dem Filtrat dieses Niederschlages wird durch basisches Bleiacetat die gesuchte Säure gefällt; der abfiltrirte Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat 3 mal mit Aether extrahirt. Der

---

[1]) Diese Berichte XII, 1452.
[2]) Ebendaselbst XIII, 189.
[3]) Auf die ungelöst bleibenden Säuren werde ich später zurückkommen.

Rückstand der Aetherauszüge erstarrt in der Kälte nach 1—2 Tagen zu einer Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisiren aus Wasser und viel heissem Benzol die Säure rein erhalten wird. Dieselbe krystallisirt aus heissem Benzol in flachen Nadeln und Blättchen, aus Wasser in langen, dicken, durchsichtigen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind; sie schmelzen bei 148° und sublimiren beim weiteren Erhitzen zum Theil unzersetzt. Ihre Zusammensetzung ist $C_8H_8O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	62.6 pCt.	63.1 pCt.
H	5.28 -	5.26 -

Das Barytsalz krystallisirt beim raschen Erkalten der concentrirten Lösung in feinen Nadeln. Die Barytbestimmung des bei 130° getrockneten Salzes ergab 30.7 pCt. Ba. $(C_8H_7O_3)_2Ba$ verlangt 31.2 pCt. Ba.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Millon's Reagenz die Plugge'sche Phenolreaction, mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, mit Bromwasser entsteht ein Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt. Die verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes giebt bei der Fäulniss in verschlossenen Gefässen reichliche Mengen eines flüchtigen Phenols, das mit Bromwasser einen in Blättchen sich abscheidenden, krystallinischen Niederschlag giebt. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass die aus dem Harn gewonnene Säure Paroxyphenylessigsäure ist. Diese Säure ist von E. und H. Salkowski[1]) nach längerer Fäulniss von Eiweiss erhalten und von H. Salkowski[1]) aus Paramidophenylessigsäure dargestellt worden.

Bei einigen Darstellungen der Oxysäure aus dem menschlichen Harn wurde nach dem Umkrystallisiren aus Benzol nur Paroxyphenylessigsäure (Schmelzp. 148°) erhalten, die beim Erkalten ihrer heissen Benzollösung sich fast vollständig wieder abscheidet. Die Hydroparacumarsäure ist in Benzol gleichfalls schwer löslich, wird aber beim Erkalten der heissen Lösung langsamer und unvollständiger wieder abgeschieden, als die homologe Säure. Bei einer anderen Darstellung erhielt ich aus den wässerigen Mutterlaugen eine Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 126—127° schmolz. Es scheint demnach, dass auch die Hydroparacumarsäure im Harn vorkommt, doch muss das Vorkommen derselben durch weitere Versuche bestätigt werden.

Die Ausbeute an aromatischen Oxysäuren war bei etwa 10 Darstellungen ziemlich gleich; 25 l Harn lieferten je ca ½ g rohe Säure, deren Reinigung natürlich mit weiteren Verlusten verknüpft ist.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1488.

Da aus der Paroxyphenylessigsäure und aus dem Tyrosin (Th. Weyl) [1]) bei der Fäulniss Parakresol entsteht, so war anzunehmen, dass das Tyrosin auch die Muttersubstanz der im Harn auftretenden Paroxyphenylessigsäure sei.

Die letztere konnte indessen in noch einfacherer Weise als aus dem Tyrosin aus einer diesem homologen, kohlenstoffärmeren Verbindung, $C_8H_9NO_3$, abgespalten sein, auf dieselbe Weise wie aus dem Tyrosin die Hydroparacumarsäure gebildet wird. Eine solche Verbindung $C_8H_9NO_3$ ist bis jetzt unter den Spaltungsprodukten von Eiweiss nicht nachgewiesen worden. Da Schützenberger in seinen Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper gezeigt hat, dass unter denselben zahlreiche, homologe Amidosäuren der fetten Reihe gebildet werden, war es auch in anderer Hinsicht erwünscht zu erfahren, ob aus Eiweiss neben dem Tyrosin demselben homologe Verbindungen erhalten werden können.

Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich mir eine grössere Menge Tyrosin, ca ½ Pfd., durch Kochen von Hornspähnen mit Schwefelsäure dar; bei der Gewinnung derselben wurde darauf geachtet, dass die Mutterlaugen vollständig auskrystallisirten. Die zuerst auskrystallisirten Portionen wurden von den aus den Mutterlaugen gewonnenen Antheilen des Tyrosins getrennt gesammelt. Es wurden so zwei ungleiche Quantitäten Tyrosin von verschiedener Reinheit gewonnen, welche durch Ueberführung in die salzsauren Salze und Umkrystallisiren derselben wieder in je 2 Fractionen getrennt wurden. Aus diesen 4 Krystallisationen wurden durch Zersetzen der salzsauren Salze mit viel heissem Wasser die Amidosäuren wieder abgeschieden; von diesen wurden getrennte Partieen von je 8—10 g in der früher beschriebenen Weise der Fäulniss ausgesetzt. Die Verarbeitung der einzelnen Lösungen ergab, dass in allen Fällen nur Hydroparacumarsäure gebildet worden war, die aus alle 4 Portionen rein dargestellt, bei 125° schmolz. Diese Versuche zeigen, dass bei der Zersetzung der Hornspähne nur das von Liebig entdeckte Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$, gebildet wird. Da die Eiweisskörper hinsichtlich der Qualität ihrer Zersetzungsprodukte sich nicht in einer bestimmten Weise unterscheiden, so ist auch der weitere Schluss, dass die aus Eiweiss entstandenen Phenolderivate stets von zuerst gebildetem Tyrosin abstammen, berechtigt.

Hinsichtlich der Entstehung der einzelnen Glieder der Reihe von Produkten, welche nunmehr in der früher von mir [2]) dargelegten Weise von dem Tyrosin abgeleitet werden müssen, bleibt zunächst die Frage zu entscheiden, ob diese Produkte auch in der theoretischen Reihenfolge successive aus einander im Thierkörper oder bei der Fäulniss

---

[1]) Diese Berichte XII, 354, Zeitschr. physiol. Chemie 3, 312.
[2]) Diese Berichte XII, 1453.

gebildet werden. War letzteres der Fall, so müsste aus Hydroparacumarsäure zunächst Paräthylphenol oder Paroxyphenylessigsäure entstehen. Zur Aufklärung dieser Frage stellte ich zunächst einen Versuch am Menschen an, der Folgendes ergab: Der normale Tagesharn (1260 ccm spec. Gew. 1.026) enthielt aromatische Oxysäuren nicht so reichlich, dass sie rein gewonnen werden konnten, ferner 2.636 g Schwefelsäure in Form von Sulfaten und 0.372 g Schwefelsäure aus Aetherschwefelsäuren abspaltbar. 100 ccm des normalen Harns lieferten bei der Destillation mit Salzsäure ein Destillat, das durch Bromwasser nur leicht getrübt wurde, also keine wägbaren Mengen Phenol enthielt. Am folgenden Tage wurden 5 g reine Hydroparacumarsäure in Wasser gelöst in einer Stunde eingegeben. Der Harn der folgenden 24 Stunden (1325 ccm, spec. Gew. 1.027) enthielt 2.207 g Schwefelsäure in Form von Sulfaten und 0.479 g Schwefelsäure, aus den Aetherschwefelsäuren abspaltbar. 100 ccm derselben lieferten bei der Destillation mit Salzsäure ein Destillat, welches mit Bromwasser einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag der Bromverbindung eines Phenols ergab, dessen Menge 0.031 g betrug.

Aus der Gesammtmenge des Harns wurden 0.8 g nicht völlig reine Oxysäure wiedergewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol sich als reine Hydroparacumarsäure erwies. Die eingegebene Hydroparacumarsäure ist also im Organismus zum grösseren Theil verschwunden; ein Theil derselben ist unverändert ausgeschieden worden und ein kleinerer Theil ist zersetzt worden unter Bildung eines Phenols, das als Aetherschwefelsäure im Harn ausgeschieden wurde. Paroxyphenylessigsäure ist aus der eingegebenen Hydroparacumarsäure nicht in nachweisbarer Menge gebildet worden. Es bleibt daher die Möglichkeit offen, dass das Tyrosin unter bestimmten Bedingungen direct unter Kohlensäure- und Ammoniak-Abspaltung Paroxyphenylessigsäure liefert; für eine solche Zersetzung liegt eine Analogie vor in dem Verhalten des Leucins bei der Fäulniss unter Luftzutritt, bei welcher Ammoniak, Kohlensäure und Baldriansäure gebildet werden. Weitere Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, werden hierüber sowie über die Frage, ob auch Paräthylphenol unter den Zersetzungsprodukten des Tyrosins bei der Fäulniss auftritt, eine Entscheidung bringen.

Hinsichtlich der Verhältnisse, welche zur Bildung reichlicher Mengen von Phenolen bei der Eiweissfäulniss führen, finden E. und H. Salkowski, dass der Luftzutritt die Bildung der Phenole bei der Eiweissfäulniss begünstige. Zu dem gleichen Resultate ist schon vor einem Jahre L. Brieger gelangt. Brieger resumirt in seiner Arbeit über die aromatischen Produkte der Fäulniss aus Eiweiss einige seiner

Versuche[1]), wie folgt: „ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass es zur schnellen und reichlichen Bildung von Phenol und Indol des Luftzutrittes bedürfe".

Bei der Darstellung der Oxysäuren aus dem Harn wurden neben diesen in Wasser schwer lösliche Säuren gewonnen, die sich in Form öliger Tropfen ausscheiden und Stickstoff enthalten. Dieselben zeigen gegen rauchende Salpetersäure ein ähnliches Verhalten wie das Indol, es entsteht zuerst ein schön rother Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure verharzt. Die verdünnte, wässerige Lösung giebt bei der Fäulniss nach 2—3 Wochen nicht unerhebliche Mengen von Skatol, das bei der Destillation in den ersten Theilen des Destillates in glänzenden Blättern sich ausscheidet; das so gewonnene Skatol schmilzt bei 91° und zeigt die von Brieger und Nencki angegebenen Eigenschaften. Als Fäulnisserreger dienten kleine Mengen von Cloakenschlamm, der für sich allein keine Spur von Skatol lieferte. Die Darstellung des Skatols aus den im Harn enthaltenen Säuren habe ich dreimal wiederholt. In keinem Falle wurde hierbei neben dem Skatol Indol erhalten.

Die stickstoffhaltigen Säuren aus dem Harn lösen sich in starker Salzsäure auf; beim längeren Kochen dieser Lösung tritt Zersetzung ein unter Ausscheidung der harzigen Produkte, die auch bei der Behandlung des Harns mit Säuren erhalten werden. Diese harzigen Produkte erinnern an ähnliche Substanzen, die bei der Zersetzung von Eiweiss mit Säuren stets gebildet werden. Diese Substanzen sind vor der Behandlung mit Säuren die Quelle aromatischer, stickstoffhaltiger Fäulnissprodukte; nach dem Kochen mit Säuren entstehen durch die Fäulniss weder aus dem Harn, noch aus dem Eiweiss Skatol oder Indol. Ob die aus dem Harn gewonnene Säure mit der von H. und E. Salkowski aus gefaultem Eiweiss gewonnenen, Skatol bildenden Substanz identisch ist, lässt sich, ehe die Verbindungen rein dargestellt sind, nicht angeben. Dass auch das Indol nicht direct aus dem Eiweiss bei der Fäulniss gebildet wird, habe ich bei Gelegenheit von Versuchen, eine bequemere Darstellungsmethode des Indols zu finden, ermittelt. Gefaulte Eiweisslösung, die noch kein Indol enthielt, wurde verdunstet, mit Essigsäure angesäuert und mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug wurde verdunstet, bis die Essigsäure fast vollständig verflüchtigt war, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit Wasser verdünnt und in einer verschlossenen Flasche in den Brütofen gestellt; nach 6 Tagen enthielt die gefaulte Flüssigkeit Indol, indessen nicht in so reichlicher Menge, dass dieser Weg zur Darstellung desselben mit Vortheil hätte benutzt werden können.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. III, 145.

Ich beabsichtige nicht, die Frage nach der Entstehung des Skatols aus dem Eiweiss in den Bereich meiner Versuche zu ziehen, zumal bekanntlich Hr. Brieger[1]) mit der Untersuchung der von ihm entdeckten Verbindung beschäftigt ist.

77. W. Königs: Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Cinchonin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. Februar 1880.)

Die Frage, wie der Sauerstoff im Cinchonin gebunden ist, lässt sich nach den bisherigen experimentellen Daten nicht sicher entscheiden. Die von Schützenberger beschriebenen Acetyl- und Benzoylverbindungen des Cinchonins und Chinins leiten sich nach Wright von den isomeren amorphen Basen (Cinchonicin und Chinicin) ab. Zorn (Jornal für prakt. Chemie, neue Folge, Bd. 8, S. 279) hat durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Cinchonin und Chinin bei $140^0 - 150^0$ chlorhaltige Basen erhalten von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}N_2Cl + H_2O$ und $C_{20}H_{23}N_2OCl + H_2O$, welche sowohl das Chlor wie das Wasser sehr fest gebunden enthalten, und welche sich nicht wieder in die ursprünglichen Basen zurückführen lassen. Zorn nimmt an, dass dieselben durch Vertretung einer im Cinchonin und im Chinin enthaltenen Hydroxylgruppe durch Chlor entstanden seien, während Hesse (Ann. Chem. Pharm. 174, 340) diese Basen, aus welchen sich das eine Molekül Wasser nicht ohne gänzliche Zerstörung entfernen lässt, als Additionsprodukte des Cinchonins und Chinins mit Salzsäure anspricht. Skraup (diese Berichte XII, 1107) hat durch Einwirkung von höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin das Salz einer dem Zorn'schen Produkt ganz analogen Base erhalten $(C_{19}H_{23}N_2OBr)\,2\,HBr$, welche durch Erhitzen allein ohne Zerstörung der Substanz ebenso wenig Wasser abgiebt, wie die chlorhaltige Base, und welche, mit Silberoxyd behandelt, das Brom verliert, unter Bildung eines im Wasser leicht löslichen, sehr stark alkalischen und sehr leicht zersetzlichen Körpers — eine Reaction, welche Skraup mit der Bildung der Tetraammoniumbasen vergleicht. Da er ferner bei der Oxydation von Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, zu Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, mittelst Kaliumpermanganat (entsprechend 2 Mol. O_2) die Bildung von Ameisensäure beobachtete, so nimmt Skraup an, das Cinchonin enthalte eine Methoxyl- (OCH_3) Gruppe, das Methyl werde durch die Bromwasserstoffsäure abgespalten und das gebildete Brommethyl trete an den tertiären Stickstoff

[1]) Diese Berichte XII, 1985.

und bilde ein Ammoniumbromid. Eine dritte Auffassung, nach welcher das Cinchonin ein Keton wäre, findet sich ohne nähere Begründung in einer Formel von Wischnegradsky ausgedrückt (diese Berichte XII, 1480). Zu ihren Gunsten liessen sich vielleicht die zuerst von Zorn (l. c.) dargestellten und später von Skraup (diese Berichte XII, 311) genauer untersuchten Reductionsprodukte des Cinchonins anführen $[C_{19}H_{22}N_2O]H_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O$, von denen ersteres sich durch Wasserstoffzufuhr nicht in das andere überführen lässt. Bei Annahme einer Ketongruppe im Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, würde dasselbe zu seinen Reductionsprodukten $[C_{19}H_{22}N_2O]H_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O$ in demselben Verhältniss stehen wie das Aceton zum Pinakon und Isopropylalkohol, von welchen sich das mittlere nach Linnemann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 379) ja auch nicht zu der letztgenannten Verbindung reduciren lässt.

Um zuverlässigen Aufschluss über die Bindungsart des Sauerstoffs im Cinchonin zu gewinnen, habe ich das Studium der Einwirkung des Phosphorchlorids auf dasselbe begonnen. In dieser Beziehung liegt meines Wissens nur eine Angabe von Hlasiwetz (Fehling, Handwörterbuch II, S. 709) vor, dass Phosphorpentachlorid ohne Wirkung auf Cinchonin ist. In der That wirkt dasselbe allein nicht auf Cinchonin ein, auch nicht bei Wasserbadwärme; bei stärkerem Erhitzen verkohlt schliesslich das Cinchonin. Ebensowenig scheint Phosphoroxychlorid für sich auf salzsaures Cinchonin zu wirken, welches sich darin löst, aber unverändert bleibt.

Mischt man aber gepulvertes, neutrales, salzsaures Cinchonin, welches bei 110° getrocknet ist, mit 2 Th. Phosphorsuperchlorid zusammen und gibt zu dem Gemisch allmählich die 6—7fache Menge Phosphoroxychlorid, so erwärmt sich die Masse unter lebhafter Salzsäureentwickelung. Zur Beendigung der Reaction wurde noch längere Zeit auf 80° und schliesslich auf 100° erwärmt. Das erkaltete Produkt wurde in Schneewasser gegossen und nach beendeter Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Ammoniak versetzt. Zuerst fällt ein gelblicher, harzartiger Körper, von welchem abfiltrirt wird; auf weitern Zusatz von Ammoniak trübt sich die Flüssigkeit milchig und nach einiger Zeit, rascher beim Umrühren, scheidet sich eine weisse krystallinische Masse aus. Dieselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen, in wenig absolutem Alkohol, in welchem sie ungleich leichter löslich ist als das Cinchonin, gelöst, mit Wasser gefällt und schliesslich aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, breite Nadeln, die gegen 52° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in kochendem Wasser löst sie sich nur wenig und krystallisirt beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln. Am besten krystallisirt sie

aus heissem Weingeist und aus Aether. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	I.	II.
C	73.11 pCt.	73.23 pCt.
H	7.14 -	6.95 -
Cl	11.36 -	— .

Mit diesen Zahlen stimmen die nach den beiden Formeln

$C_{19}H_{21}ClN_2$ und $C_{19}H_{19}ClN_2$

berechneten nahezu überein.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}ClN_2$	$C_{19}H_{19}ClN_2$
C	72.96 pCt.	73.43 pCt.
H	6.72 -	6.12 -
Cl	11.36 -	11.43 -
N	8.96 -	9.02 -
	100.000	100.000.

Die nächste Uebereinstimmung zeigt die analysirte Substanz mit der Formel $C_{19}H_{21}ClN_2$ und sie wäre demnach Cinchonin, in welchem Hydroxyl durch Chlor vertreten ist, während man zur zweiten Formel $C_{19}H_{19}ClN_2$ gelangen würde durch Annahme einer (CO)-Gruppe im Cinchonin und Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure aus einem intermediär gebildeten Produkte $C_{19}H_{20}Cl_2N_2$. Jedenfalls ist die Base sauerstofffrei. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich in heisser, verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löst; beim Erkalten scheidet sich das Platinsalz in schönen, goldgelben Kryställchen aus.

Die Base giebt in weingeistiger Lösung sowohl an alkoholisches Kali beim Kochen wie auch an Natrinmamalgam bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab und unterscheidet sich darin wesentlich vom Chlorocinchonid, $C_{20}H_{25}N_2OCl$, Zorn's, aus welchem weder durch alkoholisches Kali noch durch Natriumamalgam Chlor herausgenommen werden soll. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte, sowie der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf salzsaures Chinin, welche unter gleichen Bedingungen erfolgt wie beim Cinchonin, bleibt vorbehalten.

München, 11. Februar 1879.

78. Ph. Greiff: Darstellung von Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol.

[Mittheiluug aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. Februar 1880.)

Das grosse Interesse, welches die Orthonitroverbindungen der aromatischen Gruppe in neuester Zeit in Anspruch genommen haben, veranlasste mich, Versuche anzustellen, ob die Methylgruppe des Orthonitrotoluols, des am leichtesten zugänglichen Orthoderivates, nicht auf irgend eine Weise reactionsfähiger gemacht werden könne.

Es hat diese Aufgabe eigenthümliche Schwierigkeiten, weil die Nitrogruppe in der Orthostellung schützend auf die Methylgruppe einwirkt.

Wachendorff[1]) hat dies zu seinem Leidwesen erfahren, als er durch Einwirkung von Chlor resp. Brom bei höherer Temperatur das Orthonitrobenzylchlorid darstellen wollte. Er erhielt anstatt dessen Substanzen, welche die Halogene im Benzolkern enthalten. Unter den Produkten, die er durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol erhalten hat, war ein Körper ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit und seine auffallenden Eigenschaften. Er fand für denselben die Zusammensetzung eines Dibromnitrotoluols, fand aber zu gleicher Zeit, dass der Körper in Alkalien löslich ist.

Als ich nun die Versuche von Wachendorff wiederholte, erhielt ich diesen Körper mit der grössten Leichtigkeit und in beträchtlicher Menge.

Man braucht das Orthonitrotoluol nicht einmal, wie es Wachendorff gethan hat, mit dem Brom in ein Rohr einzuschliessen und auf 160° zu erhitzen, es genügt, in das auf 170° erhitzte Orthonitrotoluol Brom eintröpfeln zu lassen. Unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure tritt eine Reaction ein, welche soviel Wärme erzeugt, dass man dieselbe bei Anwendung grösserer Quantitäten, z. B. 200 g, nicht durch äusseres Erhitzen zu unterstützen braucht. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten vollständig krystallinisch erstarrte Masse in der Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt.

Auf Zusatz von Säure schied sich aus der von dem unangegriffen gebliebenen Nitrotoluol abfiltrirten Flüssigkeit ein gelblichweisser, käsiger Niederschlag ab, welcher zur Reinigung durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz übergeführt wurde. Die Lösung wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und dann mit Salz-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 259.

säure gefällt. Der so erhaltene, weisse Niederschlag wurde endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 225° und erwies sich in ihrem Verhalten als durchaus identisch mit dem von Wachendorff erhaltenen Körper.

Betrachtet man die empirische Zusammensetzung des Dibromnitrotoluols genauer, so ergiebt sich, dass dasselbe isomer ist mit der Dibromanthranilsäure:

$C_6H_2Br_2NO_2CH_3$ und $C_6H_2Br_2NH_2COOH$.

Die Leichtigkeit, mit der die Substanz sich in Alkalien löst, legte nun die Vermuthung nahe, dass sie nicht, wie Wachendorff meinte, ein gebromtes Nitrotoluol, sondern eine gebromte Anthranilsäure wäre, und in der That wurde auch durch Behandeln derselben mit Natriumamalgam in glatter Weise Anthranilsäure erhalten.

Zu diesem Zweck wurde die Substanz in wenig Natronlauge gelöst und in der Kälte einen Tag mit Natriumamalgam behandelt. Die bräunliche Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer versetzt, wobei sich der charakteristische, grüne Niederschlag von anthranilsaurem Kupfer bildete. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit eingedunstet. Die dabei ausgeschiedene, kaum gefärbte Krystallmasse wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die so erhaltene Säure schmolz bei 142°, die reine Säure bei 145°. Durch salpetrige Säure wurde die Substanz in Salicylsäure und durch Erhitzen mit Kalk in Anilin übergeführt, wodurch der Beweis der Identität der vorliegenden Substanz mit der Athranilsäure erbracht ist. In Bezug auf die Stellung der Bromatome in der Bibromanthranilsäure ist zu bemerken, dass Hübner[1]) eine Dibromanthranilsäure vom Schmelzpunkt 196° durch Nitriren einer Dibrombenzoësäure erhalten hat, und ausserdem[2]) eine damit isomere durch Nitriren der Parametabrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 225°, von der er es dahingestellt sein lässt, ob sie ein Derivat der Anthranilsäure ist. Die Uebereinstimmung im Schmelzpunkt macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die von Wachendorff und Hübner erhaltenen Substanzen identisch sind und dass diese Säure daher als eine

Parametabromorthoamidobenzoësäure

zu bezeichnen ist.

Die erste Frage, die sich bei Betrachtung dieser höchst auffälligen Reaction darbietet, ist die, ob es die Orthostellung ist, welche den nicht normalen Verlauf derselben bedingt. Aus den Versuchen von

---

[1]) Zeitschrift f. Chem. N. F. 7. 65. Handwörterbuch S. 1059.
[2]) Diese Berichte X, 1706.

Wachendorff scheint hervorzugehen, dass dieselbe bejaht werden muss, da er bei Bromirung von Para- und Metaderivaten keine ähnlichen, in Alkalien lösliche Körper erhalten hat.

Die Orthostellung bedingt also den Austausch zwischen dem Sauerstoff der Nitrogruppe und dem Wasserstoff der Methylgruppe.

Wie diese Wanderung zu Stande kommt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; man könnte sich denken, dass als Zwischenprodukt ein nitrirtes Benzylbromid gebildet wird, welches durch Einwirkung der Nitrogruppe in Anthranilsäure übergeht, ebenso wie Benzylchlorid durch Salpetersäure in Benzoësäure übergeführt wird. Eine gewisse Aehnlichkeit besteht wohl zwischen dieser Reaction und den Vorgängen bei der sogen. Nitrofuchsinschmelze, wo auch die Nitrogruppe das Methyl eines Toluidins oxydirt, und endlich mag noch hingewiesen sein auf die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction gewisser Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure und ebenso auf die Bildung von Dichloramidophenol bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol.

---

79. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Fred. Harry Most in Widnes. Verschluss für Behälter oder Trommeln, die kaustisches Natron oder ähnliche Stoffe enthalten. (Engl. P. 5052 v. 10. December 1878.) Der Deckel ist mit mehreren Vorsprüngen oder Stangen versehen, die am unteren Ende etwas gebogen sind. Wenn nach dem Füllen des Behälters und Aufsetzen des Deckels das Aetznatron durch Abkühlung erstarrt, so wird der Deckel an diesen Vorsprüngen festgehalten.

A. Rümpler in Hecklingen. Methode der Darstellung von Gyps- und eisenfreier Magnesia aus rohem Chlormagnesium. (D. P. 8777 v. 15. Juni 1879.) Bei der Fabrikation von Kalisalzen aus Carnalit gehen die Endlaugen meist als unverwerthbar verloren. Diese Lauge enthält neben Chlormagnesium beträchtliche Mengen von schwefelsaurer Magnesia und von schwefelsaurem Eisenoxydul, zwei Verunreinigungen, die bei der Darstellung von Magnesia daraus sehr nachtheilig sind.

Der Erfinder verarbeitet die Endlaugen folgendermaassen:

Eine gewisse Quantität Endlauge wird mit etwa $\frac{1}{8}$ pCt. ihres Gewichtes an gebranntem Kalk, der gelöscht wird, gemischt. Es entsteht ein grünlich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul, gemischt mit etwas Gyps und Magnesiahydrat; die über demselben stehende Lauge enthält aber noch viel schwefelsaure Magnesia, die man noch durch Mischen mit einem Theile der am Schlusse der ganzen Operation entstehenden Lauge (Chlorcalcium) in Chlormagne-

sium und niederfallenden Gyps verwandelt. Die nun auf irgend eine Weise geklärte Lauge ist sowohl gyps- als eisenoxydulfrei. Durch Kalkbrei fällt man Magnesiahydrat.

In derselben Weise kann man auch aus Kieserit bezw. Bittersalz reine Magnesia durch Fällen mit Chlorcalcium darstellen, nachdem durch Behandeln mit wenig Kalk das Eisen entfernt worden ist.

Jean Pierre Serve in Givors. Fabrikation von Phosphor. (Engl. P. 49 vom Jan. 1879.) Das Phosphat wird durch Kieselsäure zersetzt und die Phosphorsäure durch Kohlenstoff, und zwar geschieht dies nicht wie bisher in einer Retorte, sondern in einem Gebläseofen, wodurch bedeutend an Brennmaterial gespart werden soll. Ein Hochofen von 25 bis 40 Fuss Höhe mit Verschluss an der Gicht, erhält abwechselnd Schichten von Coks oder Kohlen und Gemenge von Kohle, Quarz oder sauren Silicaten mit Erdphosphaten (Apatit, Koprolithen, Knochen). Diese Mischungen sind zu Ziegeln geformt. Die Verbrennungsgase (Kohlenoxyd) und die Phosphordämpfe gelangen durch ein Seitenrohr am obern Ende des Ofens in den Kühlapparat. Die innige Mischung der Materialien und deren Formung zu Ziegeln ist wesentlich. Die Herstellung der letztern wird beschrieben. Der Kühlapparat besteht aus einer Menge Röhren, durch welche die Dämpfe streichen, und ist mit einem hydraulischen Verschluss versehen. Beim Austritt aus den Röhren werden die Dämpfe von einem Spray kalten Wasser getroffen. (Das Verfahren, Calciumphosphat durch Glühen mit Kieselsäure und Kohle zu zersetzen, rührt von Wöhler her. Es ist technisch von Brisson — wie nach dem vorliegenden Patent — in einem Schachtofen ausgeführt worden. Vgl. Wagner Jahresber. 1870, S. 200. Die Verbrennung des Phosphors durch die Gebläseluft zu vermeiden, wird jedenfalls Schwierigkeiten darbieten. Ref.)

Alfred Henry Allen in Sheffield. Behandlung von schweflige Säure enthaltenden Gasen. (Engl. P. 189 v. 16. Jan. 1879.) Aus den beim Rösten von Mineralien u. s. w. erhaltenen Gasen lässt man in geeigneten Röhren oder Kammern zunächst Staub sich absetzen. Dann passirt das Gas Trockenröhren, die mit Schwefelsäure benetzte Coks, Ziegel oder dgl. Materialien enthalten. Das so gereinigte Gas tritt nun in Thürme, welche mit Holzkohle ausgefüllt sind. In den Poren derselben wird die schweflige Säure zurückgehalten, während der Stickstoff gänzlich oder nahezu gänzlich entweicht. Die Holzkohle wird durch Glühen und Abkühlen in einer Stickstoffatmosphäre präparirt. Nach Sättigung der Kohle wird der Absorptionsapparat abgeschlossen und mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt oder auf 300—400° erhitzt, oder beide Mittel werden gleichzeitig angewendet um die schweflige Säure wieder auszutreiben, die dann beliebige Verwendung findet.

Carl Julius Steuer in Blasewitz. Verfahren zur Herstellung einer Steinmasse aus Quarzsand und Bleioxyd. (D. P. 8011 v. 9. April 1879.) Gemahlener Quarzsand wird je nach dem Härtegrade, den die Steinmasse erlangen soll, mit 2—10 pCt. fein gemahlenen Bleioxyd vermischt; je härter die Steine werden sollen, desto mehr Bleioxyd muss verwendet werden. Die Mischung wird hierauf mit Wasserglas nur angefeuchtet, wiederum gut gemengt und sodann fest in die gewünschte Form eingepresst oder eingestampft, bei mässiger Wärme getroknet und nach dem Trocknen gebrannt.

Franc. Laur in Paris. Neuerungen in der Darstellung von Aluminiumsulfat. (Engl. P. 173 v. 15. Jan. 79.) Der Inhalt des Patents ist im wesentlichen eine Reproduction des Engl. P. Fr. Laur, No. 771 von 25. Febr. 1878; vgl. diese Berichte XII, 394. Neben der Anwendung von Zink wird noch die des elektrischen Stromes empfohlen.

Henry Wass Merritt in Somerville u. W. Hornby Ireland in Boston, Mass., Ver. St. Carburation von Gas und Luft. (Engl. P. 152 v. 14. Jan. 79.) Der Carburirapparat liegt in einem Gehäuse, das, um Temperaturschwankungen abzuhalten, mit Glycerin gefüllt ist. Das Gas passirt in vielen Windungen ein mit Kohlenwasserstoffen getränktes faseriges Material. Um aus dem carburirten Gase das Acetylen, dem die Erf. eine grosse Schädlichkeit zuschreiben zu entfernen, wird jenes durch eine Lösung von Quecksilbernitrat geleitet (!).

Franz Ströhmer in Kotschenbroda und Theodor Scholz in Dresden. Gasabführungsvorrichtung bei Coksöfen, verbunden mit selbstthätigem Druckregulator. (D. P. 8174 vom 29. Mai 1879). Um die bei der Coksbrennerei entstehenden, werthvollen Produkte, wie Ammoniak, Theeröle, Schwefelkohlenstoff u. s. w. abzusaugen, noch ehe sie sich bei der Berührung mit den glühenden Ofenwänden zersetzt haben, lassen die Erfinder gleich nach der Beschickung des Ofens eine oder mehrere eiserne Röhren bis fast auf die Kohlen nieder und saugen die Destillationsprodukte durch ein Seitenrohr ab. Um jedoch durch zu schnelles Absaugen die Beschaffenheit des Coks nicht zu verschlechtern, werden die eisernen Röhren mit einem selbstthätigen Regulator versehen. Dieser besteht einfach aus einem Vollcylinder, welcher mit Gegenbalance oberhalb der Abführungsöffnung hängt. Wird durch zu starkes Saugen in dem Rohre ein Vacuum erzeugt, so geht der Cylinder hinunter und verschliesst die Oeffnung so weit als nöthig; nach Herstellung des richtigen Drucks geht er dann wieder in die Anfangsstellung zurück.

A. Riebeck in Halle a. S. Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas durch Einführung eines porösen, mit Gasöl getränkten Körpers zugleich mit der Steinkohle in die Retorte. (D. P. 8455

vom 25. Juli 1879.) Sägemehl wird mit Gasöl imprägnirt. Der Füllapparat wird mit Schichten von 40 pCt. Steinkohle, 30 pCt. getränktem Sägemehl und 30 pCt. Steinkohle gefüllt. Die Füllmulde wird dann in die Retorte des Gasofens geschoben.

Adolf Graf Buonacorsi di Pistoja in Wien, Louise Steffen in Wien und Josef Drucker in Brünn. Gewinnung von Zuckerkalk aus Melasse nach dem Substitutionsverfahren. (D. P. 8346 vom 26. Juni 1878.) In der Kälte und in verdünnten Lösungen gebildeter Zuckerkalk, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO, setzt sich in der Wärme in Zucker und schwerlöslichen Drittel-Zuckerkalk, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 3 CaO, um. Filtrirt man den Drittel-Zuckerkalk heiss ab, kühlt die Mutterlauge ab und ersetzt darin den hinweggenommenen Zucker und Kalk, so wird bei neuem Erhitzen wiederum Drittel-Zuckerkalk ausgefällt. Melasse (mit etwa 50 pCt. Zucker) mit dem sechsfachen Gewicht Wasser verdünnt, wird bei 0—15° C. unter Umrühren mit 28 Th. Kalk auf 100 Th. Zucker gemischt und auf 110° erhitzt. Nachdem der Zuckerkalk heiss abfiltrirt ist, wird die Mutterlauge auf unter 15° C. abgekühlt, durch Zusatz von Melasse und Kalk auf den Procentgehalt der Ansatzlauge an Zucker und Kalk gebracht und von neuem erhitzt. Es fällt dann sämmtlicher Zucker der substituirten Melasse als Drittel-Zuckerkalk aus, und die abgekühlten Mutterlaugen können für neue Substituirungen dienen.

Die sich nach 20—25facher Substitution bildende Endlauge ist wegen der aufgelösten Nichtzuckerstoffe nicht mehr zu benutzen und wird durch alleinigen Zusatz von Kalk allmälig entzuckert.

Carl Löwig in Breslau. Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Rüben und Rohrsaft, sowie aus Melasse und sonstigen Nachprodukten. (D. P. 8033 vom 17. December 1878.) 1000 Theile frischer Rohrsaft werden mit 2 Theilen Kalk in Form von Kalkmilch und nach einigen Minuten mit 1.25—1.50 pCt. colloïdaler Thonerde vermischt, langsam auf 60—70° erwärmt und dann von dem entstandenen Thonerdeschlamm getrennt. Die Scheidung ist vollständig, wenn in einer abfiltrirten Probe oxalsaures Ammoniak und Bleizuckerlösung keine Trübung mehr hervorrufen. Durch Zuckerkalk werden unter Mitwirkung der Thonerde die Säuren der Kalisalze ausgefällt, während die Thonerde selbst die gefärbten und nichtgefärbten Nichtzuckerstoffe niederreisst. Den alkalischen Saft kann man zur Entfernung des Alkalis mit Kieselflusssäure oder überbasischem Chloraluminium versetzen, in welchem letzterem Falle die geringe Menge entstehender Thonerde noch reinigend wirkt. Der Saft kann direct eingedampft werden oder durch Filtration durch Kohle noch verbessert werden. Der nach der Filtration erhaltene Saft liefert Füllmassen, welche im Durchschnitt 85 pCt. krystallisirten Zucker enthalten.

Auch zur Gewinnung von Zucker aus Dicksäften, die nach der gewöhnlichen Kalkscheidung erhalten sind, verwendet man vortheilhaft colloïdale Thonerde, da diese dem Safte sowohl Kalk- als organische Nichtzuckerstoffe entzieht, man kann also dadurch die Saturation und die Kalkschlammbildung umgehen.

Bei der Verarbeitung der Melasse verdünnt man diese auf 40 — 50° Brix, giebt 1 pCt. Kalk und dann so viel colloïdale Thonerde hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch Bleizuckerlösung nicht mehr getrübt wird. Nach dem Filtriren oder Osmoseprocess und Verdampfen der Flüssigkeit erhält man einen sehr wenig gefärbten und geruchlosen Syrup, aus welchem nach längerem Stehen reichlich Zucker auskrystallisirt.

Den schwarzen Osmosezucker löst man in der doppelten Menge Wasser, setzt zuerst 1.5 pCt. Kalk und dann die nöthige Menge colloïdaler Thonerde hinzu. Die ausgepresste, schwach gelblich gefärbte Lösung liefert nach der Filtration über Kohle vollkommen weissen Zucker. In ähnlicher Weise verfährt man mit den dunklen Nachprodukten.

Emil Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der aus letzterem sich ableitenden Farbstoffe, sowie des Alizarins und Purpurins, durch Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins, SO_2ClH, auf genannte Verbindungen. (D. P. 8764 vom 1. März 1879.) Aequivalente Mengen des Rosanilins, der substituirten Rosaniline oder deren Salze, des Alizarins und Purpurins werden in Schwefelsäuremonochlorhydrin, das sich in einem mit Rührer versehenen abgekühlten Gefässe befindet, eingetragen. Die Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet und die Sulfosäure in bekannter Weise gewonnen. (Die Anwendung eines so wohl definirten Körpers von constantem Siedepunkt hat vor der der rauchenden Schwefelsäure, deren Zusammensetzung nicht immer die gleiche ist, augenscheinlich manche Vorzüge, die zur Verwendung einladen, wenn der Herstellungspreis niedrig genug ist. Ref.)

Gripekoven & Co. in Brüssel. Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders für lithographische Rollen. (D. P. 8738 vom 31. Juli 1879.) 20 Th. Syrup, 20 Th. Leim, 3 Th. Salpeter, 3 Th. Zucker, 5 Th. Wasser, 1 Th. Mandelöl und 1 Th. Chromgelb, sowie schwefelsaure Thonerde und Potasche werden auf dem Wasserbade erwärmt, und aus der Mischung wird ein Hohlcylinder von 1 cm Wanddicke hergestellt. Derselbe wird 10 Stunden lang in einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde und Potasche gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach 4 bis 5 Tagen hat sich eine steife und gegen das Wasser undurchdringliche Haut gebildet.

Paul Gondolo zu Paris. Verfahren zur Extraction des Tannins. (D. P. 7864 v. 2. April 1879.) Das zur Extraction dienende

Wasser wird mit 0.6 pCt. Schwefelsäure angesäuert. In dem Extract wird die Säure durch Alkali oder Alkalicarbonat neutralisirt. Die vermittelst geringer Mengen Blut, Albumin, Kleister, Leim oder einer ähnlichen Substanz geläuterte Lösung wird nach dem Filtriren an der freien Luft oder im Vacuum concentrirt.

Albert Christians und Heinrich Reinhold in Hamburg. Wandtafelüberzug. (D. P. v. 27. April 1879.) 200 g Copal werden in 400 g Aether gelöst und mit einer Lösung von 1 kg Schellack und 0.5 kg Sandarak in 4 l 90procentigen Alkohol, ferner 150 g Russ, 50 g Ultramarin, 50 g venetianischen Terpentin und 1 kg feinem Naxosschmirgel versetzt. Diese Mischung wird auf die Wandtafel mit einem Pinsel aufgetragen und der noch feuchte Ueberzug entzündet. Man giebt gleich nach dem Erlöschen der Flamme noch einen zweiten Ueberzug, den man aber nicht entzündet, sondern eintrocknen lässt. Auf der so präparirten, mit feinem Sandpapier abgeschliffenen und kalt abgewaschenen Tafel kann man mit einem Griffel, wie auf einer Schiefertafel, schreiben.

Lambert von Babo, in Freiburg i. Baden. Ganzer oder theilweiser Collodiumüberzug über Cigarren. (D. P. vom 8. August 1879.) Der Collodiumüberzug soll das Abwickeln des Deckblattes verhindern, und die Undichtigkeiten desselben verkleben.

Gilb. Humphrey Comfort in London. Schäumendes Getränk. Engl. P. 73 v. 7. Jan. 1879. Milch wird in der zur Erzeugung von Mineralwässern angewendeten Art mit Gasen gesättigt.

Will. Riddel in London. Conservirung von Milch, Fleisch und dgl. (Engl. P. 25 v. 2. Jan. 1879.) Milch wird zur Abstumpfung etwa vorhandener Säure mit etwas Natriumbicarbonat und mit Zucker versetzt und dann unter Druck mit Kohlensäure imprägnirt. Nach der Sättigung wird die Milch auf Syphonflaschen gezogen. Fleisch wird in einem Gefässe nach Auspumpen der Luft ebenfalls mit Kohlensäure imprägnirt. Häute werden unter Druck mit Lösungen von Chloraluminium, Zinksulfat oder Magnesiumsulfat durchtränkt.

Silvester Fulda in London. Conserviren von Nahrungsmitteln. (Engl. P. 347 vom 28. Januar 1879.) Es sind Mischungen von Alaun, Wasserglas, Borax, Weinstein, Hausenblase, Kalk, Glaubersalz angegeben.

Charles Camoyano in London. Schreinerpolitur. (Engl. P. 364 v. 29. Jan. 1879.) Mischung von Bienenwachs, Terpentinöl, Leinöl, Essig, Antimonbutter und Holzgeist.

Leon Fargue in Paris. Tintencomposition für Federn. (Engl. P. 526 v. 10. Febr. 1879.) Wasserlösliche Anilinfarben werden mit Glycerin zu einer plastischen Masse geknetet, die in die Feder gedrückt wird.

Otto Streubel in Paris. Vegetalin. (Engl. P. 127, v. 11. Jan. 1879.) Dieser Stoff soll Elfenbein, Kautschuk, Leder und dgl. ersetzen, und vor dem Celluloid den Vorzug einer gewissen Unverbrennlichkeit besitzen. Cellulose wird zunächst mit Schwefelsäure von 58° B. bei etwa 15° behandelt, gewaschen, getrocknet, granulirt und zermahlen. Das Pulver wird nacheinander mit Harzseife und Aluminiumsulfat versetzt, so dass sich also harzsaure Thonerde bildet. Die Masse wird dann zu Kuchen gepresst und in Blätter zerschnitten, die dann beliebig geformt werden können. Um die Unverbrennbarkeit zu erhöhen, soll die mit Schwefelsäure behandelte Masse mit Salmiak gewaschen werden. Besseren Erfolg dürfte wohl der vom Erf. angegebene Zusatz von Silicaten und Borax haben.

James Ballantyne Hannay in Glasgow: Mittel gegen die Zerstörung von Schiffsböden und andern unter Wasser befindlichen Gegenständen: 60 Theile Alkohol, 9 Theile Schellack, 4 Theile Harz, 3 Theile Gallipot, 2 Theile weiches Gallipot, 4 Theile arsenigsaures Kupfer, 3 Theile arsenigsaures Quecksilber, 9 Theile chromsaures Quecksilber, 6 Theile Farbstoff. (Engl. P. 5088 vom 12. December 1878.)

Hans Wegener in Weitendorf. Apparat zur Erzeugung hoher Wärmegrade. (D. P. v. 19. August 1879.) Der zu erhitzende Körper wird in einem cylindrischen Kessel der Wirkung eines Knallgasgebläses unter Druck ausgesetzt. Der Druck wird durch wiederholte Explosionen kleiner Mengen Schiessbaumwolle hervorgebracht, welche in dem Kessel mittelst einer durch einen elektrischen Strom glühend gemachte Platinspirale, entzündet werden. Das Knallgas wird durch Zersetzung von Wasser mittels einer elektrischen Batterie erzeugt.

Berichtigung:

Jahrgang XII, No. 19, S. 2308, Z. 6 v. u. lies: „$CO.OCH_3$---C_6H_3---$N(CH_3)_2$“ statt „$CO.OH$---C_6H_3---$N(CH_3)_2$“.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Februar 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. Februar 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache:

Schon mehrfach ist es mir schmerzliche Pflicht gewesen, von dieser Stelle aus die Verluste zu melden, welche der Verein durch den Tod erlitten hat. Selten aber hat mich die Uebung dieser Pflicht mit grösserer Traurigkeit erfüllt, als am heutigen Abend. In der Blüthe der Jahre, mit den Attributen der edelsten Männlichkeit geschmückt, im Besitze der höchsten Güter, welche die Liebe, das Wohlwollen und die Hochachtung der Menschen gewähren, in einem Worte: auf der Sonnenhöhe des Lebens, ist ein Berufsgenosse, ein Mitbegründer dieser Gesellschaft, aus unserem Kreise geschieden, der Vielen von uns ein bewährter Freund gewesen ist, der bei Allen, mit denen er in wie immer flüchtige Berührung kam, ein wohlthuendes Andenken hinterlassen hat.

Paul Mendelssohn Bartholdy gehörte einer Familie an, deren Name in unserem Vaterlande und weit über dessen Marken hinaus einen hellen Klang besitzt. Urenkel des berühmten Philosophen Moses Mendelssohn, Enkel jenes Abraham Mendelssohn Bartholdy, welcher das weltbekannte Bankhaus mitbegründete, Sohn endlich des gottbegnadeten Felix, dem seine Tonschöpfungen für alle Zeiten eine Wohnstätte in den Herzen der Menschen gesichert haben, war der Geschiedene durch seine reiche Begabung berufen, sich diesem edlen Geschlechte als würdiger Sprosse anzureihen.

Paul Mendelssohn Bartholdy war von der Natur mit jenem beneidenswerthen Freibriefe ausgestattet, dessen Sprache Allen verständlich ist. Er gehörte zu den Glücklichen, welche sich die Zuneigung der Menschen nicht zu erobern brauchen, denen sie auf halbem Wege entgegengebracht wird. In seiner Persönlichkeit kam bei aller Vornehmheit der Erscheinung ein Zug des Wohlwollens zur Geltung, welcher unbedingtes Vertrauen erweckte. Das männlich schöne Antlitz trug das Gepräge der Kraft und Entschlossenheit, aus dem geistvollen Auge blickte durchdringender Verstand, allein die edelgeschnittenen Züge trugen gleichzeitig einen Ausdruck der Herzens-

güte, der Milde und der Bescheidenheit, dessen Zauber sich Keiner zu entziehen vermochte! Und was die erste Begegnung mit dem liebenswürdigen Manne versprach, das erfüllte sich weit über die anspruchsvollste Erwartung hinaus, wenn sich aus dieser Begegnung ein freundschaftlicher Verkehr entwickelte.

Paul Mendelssohn Bartholdy war am 18. Januar 1841 in Leipzig geboren, wo er auch seine erste Kindheit verlebte. Er verlor frühzeitig seine Eltern. Nach dem im Jahre 1847 erfolgten Tode seines Vaters siedelte seine Mutter Cecile, eine Tochter des reformirten Predigers Jeanrenaud in Frankfurt a. M., mit ihren Kindern nach Berlin über. Schon nach wenigen Jahren (1853) starb ihm auch die Mutter, und er fand nun seine Heimath in dem Hause seines Oheims, des unlängst verstorbenen Geh. Raths Paul Mendelssohn Bartholdy, wo er wie ein Sohn erzogen wurde.

Seine erste Ausbildung erhielt Paul Mendelssohn zunächst in dem französischen Gymnasium; später (vom Jahre 1853—1857) besuchte er das Friedrich Wilhelms-Gymnasium, in welchem er bis Obertertia aufstieg. Der Knabe zeigte schon frühzeitig ein ausgesprochenes Talent für's Zeichnen — welches ja auch sein Vater besessen hatte —, so dass sein Vormund und väterlicher Freund es sich angelegen sein liess, ihm zuzureden, sich der Kunst zu widmen. Er glaubte aber seine Aufgabe in einer anderen Richtung zu erkennen, und trat mit dem 16ten Jahre in die Leipziger Commandite des bekannten Manchester Hauses P. Schunck & Co. ein, um sich als Kaufmann auszubilden. Allein in den trocknen Routine-Arbeiten eines kaufmännischem Comptoirs fand seine lebendige Phantasie nur geringe Befriedigung, und schon nach Jahresfrist entschloss er sich, zu den Wissenschaften zurückzukehren. Auf der soliden Grundlage, welche er in den Berliner Gymnasien gelegt hatte, weiter bauend, fand er es bei seiner Thatkraft nicht allzu schwer, durch Privatunterricht die noch fehlenden Kenntnisse zu erwerben, um schon im Jahre 1859 in Leipzig das Abiturientenexamen zu bestehen. In demselben Jahre bezog er die Universität Heidelberg, wo er als stud. phil. immatriculirt wurde. Es waren glückliche Jahre, die unser Freund in der Musenstadt am Neckar verlebte; er genoss mit vollen Zügen die Wonne der akademischen Freiheit. Von Jugend auf ein eifriger Turner, war er schnell der Erste in allen akademischen Leibesübungen und hatte zumal eine bewunderte, ja gefürchtete Fertigkeit in der Handhabung der Waffen erlangt. Allein diese Meisterschaft, die so Vielen eine verderbliche Klippe wird, konnte eine so glücklich veranlagte Natur, wie die Paul Mendelssohn's, nicht von der richtigen Bahn ablenken. Seine Freunde werden noch heute nicht müde, von der Beliebtheit zu erzählen, deren sich der schmucke Allemanne in allen Kreisen der Commilitonen sowohl wie der Professoren erfreute. Auch war er weit entfernt, in

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
ORSAY

der Ausgelassenheit des studentischen Wesens aufgehend, die hohen Ziele, um deren Willen er die Universität besuchte, aus den Augen zu verlieren. Er besuchte fleissig naturwissenschaftliche Vorlesungen und mit Vorliebe die über Chemie und Physik. Vor Allem fühlte er sich von Bunsen und Kirchhoff angezogen, und wenn er in späteren Jahren von diesen Männern sprach, so war es stets mit dem Ausdruck verehrungsvoller Dankbarkeit für die Anregung, welche er in der Berührung mit ihnen empfangen hatte. Mit Ausnahme eines Semesters, während dessen er in Göttingen studirte, verlebte Paul Mendelssohn seine Studienjahre in Heidelberg, und auf dieser Universität war es auch, wo er im Jahre 1863 den Doctorhut erwarb. Der zweiundzwanzigjährige, junge Mann kehrte nun zu seinen Freunden und Verwandten nach Berlin zurück, um seiner Militairpflicht zu genügen. Er diente als Einjährig-Freiwilliger bei dem Zweiten Garde-Ulanen-Regimente, aus dessen Verbande er gegen Ende des Jahres 1864 austrat.

Aus dieser Zeit datirt mein erstes Zusammentreffen mit Paul Mendelssohn. Im Anfange des Jahres 1865 war ich nach Berlin gekommen und hatte zunächst das frühere Laboratorium Heinrich Rose's in der jetzt verschwundenen Cantianstrasse zugewiesen erhalten. Es waren nur wenige Räume zur Verfügung, kaum mehr als für die Vorbereitung der Vorlesungen erforderlich waren. Aber wir richteten uns ein, und es war mir ein Vergnügen, den liebenswürdigen, jungen Mann als Gast in dieselben aufzunehmen. Dort arbeitete Paul Mendelssohn in Gemeinschaft mit Dr. Krämer, Dr. Olshausen und Dr. Sell, zumal aber mit Dr. Martius, mit dem er schon damals ein freundschaftliches Verhältniss anknüpfte. Er beschäftigte sich zumal mit Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie, da er sich bisher fast ausschliesslich der Mineralchemie gewidmet hatte. Es war ein compactes Zusammenleben in den engen Räumen; man lernte sich aber leichter kennen und schloss sich schneller aneinander an als in den grossen Laboratorien, in denen so Viele nebeneinander arbeiten. Leider sollte dieser behagliche, wissenschaftliche Verkehr, an den ich oft und gern zurückdenke, sehr bald sein Ende finden. *Inter arma silent musae*, die Kriegstrommete von 1866 erscholl, und Paul Mendelssohn trat wieder in die Reihen seines Reiterregimentes ein. Er zog als Unterofficier mit in den österreichischen Krieg, aus dem er als Officier und, obwohl er an mehreren grossen Schlachten, zumal an der Schlacht von Königgrätz, Theil genommen hatte, unverwundet zurückkehrte.

Paul Mendelssohn hatte nunmehr sein 25stes Jahr zurückgelegt, und fühlte das Bedürfniss, eine selbstständige Wirksamkeit zu gründen. Man befand sich damals noch in der ersten Zeit der Entfaltung der modernen Farbenindustrie, und es lag in der Natur der Dinge,

dass seine Phantasie von der grossen Perspective dieses neuen in dem Boden der Wissenschaft wurzelnden Zweiges der chemischen Technik angezogen wurde. Mit ganz ähnlichen Gedanken trug sich damals auch Mendelssohn's Freund, Dr. Martius, der überdies den Vorsprung hatte, dass er mit der Technik bereits in England praktisch vertraut geworden war. Bald vereinigten sich beide Freunde zu einem gemeinsamen Unternehmen und so entstand zunächst in Verbindung mit der altberühmten Firma Kunheim & Co., und auf schmaler Grundlage die Anilinfabrik in Rummelsburg, welche jedoch schon bald von den beiden Genannten selbstständig übernommen wurde. Mit unermüdlicher Ausdauer legten die Freunde Hand an's Werk und schnell entfaltete sich das neue Etablissement zu erwünschter Blüthe. Wohl wurden diese Erfolge durch den mittlerweile ausgebrochenen deutsch-französischen Krieg beeinträchtigt, welcher Paul Mendelssohn von Neuem zu den Waffen rief. Die Kriegsereignisse führten ihn zunächst in die Gegend von Metz. Nach der Capitulation dieser Festung folgte er der Armee des Prinzen Friedrich Karl, mit welcher er bis Orleans und Le Mans vordrang. Erst gegen Ende Juli des darauf folgenden Jahres kehrte er, mit dem eisernen Kreuze geschmückt, nach Deutschland zurück.

So lange Abwesenheit des einen Leiters musste begreiflich auf die weitere Ausbildung des jungen Etablissements einen sehr störenden Einfluss üben. Aber nach dem Friedensschluss wurde das Versäumte schnell nachgeholt und bald nahmen die tinctorialen Industrien, zumal aber die Rummelsburger Fabrikationen einen ungeahnten Aufschwung. Während man ursprünglich nur Anilin und die dazu nöthigen Roh- und Zwischenproducte erzeugt hatte, wurde nunmehr die Herstellung der Anilinfarben selbst mit in den Kreis der Fabrikation gezogen. Zu der Rummelsburger Anlage von Martius und Mendelssohn gesellten sich grossartige Werkstätten an dem Wiesenufer, aus denen vereinigt die jetzige Firma Actiengesellschaft für Anilinfabrikation hervorgegangen ist, welche sich trotz der für die Industrie ungünstigen Zeitverhältnisse bereits zu einem Weltgeschäft emporgeschwungen hat.

Solche Erfolge können nur mit äusserster Anspannung der Kräfte erzielt werden, und Keiner fand es auffallend, dass Mendelssohn, der früher der Mittelpunkt der Geselligkeit seiner Freunde war, während der letzten Jahre in ihrem Kreise seltener erschien. Man wusste ihn mit Geschäften überbürdet und fand es ganz den Verhältnissen entsprechend, dass der so vielseitig in Anspruch Genommene zunächst am häuslichen Heerde an der Seite der geliebten Gattin und inmitten einer lieblich aufblühenden Kinderschaar Erholung suchte.

Man wollte es daher auch kaum glauben, als man erfuhr, dass der kräftige, blühende Mann in besorglicher Weise erkrankt sei. Aber schon hatten die Aerzte das Vorhandensein der Herzkrankheit erkannt,

der auch sein Vater als Opfer gefallen war. Mit unbeugsamer Willenskraft hat unser Freund gegen den unerbittlichen Feind angekämpft. Eiserne Naturen, wie die seinige, strecken nicht leicht die Waffen. Im Laufe des letzten Winters wurde seine Wirksamkeit des Oefteren unterbrochen, aber im Anfange des Jahres schienen sich seine Kräfte neu belebt zu haben. Während des Monats Januar und der ersten Hälfte des Februars konnte er mit geringer Unterbrechung seine Thätigkeit wieder den Berufsgeschäften widmen. Am 16. Februar hat er noch Anordnungen in den Werkstätten der Berliner Fabrik getroffen. In der Nacht vom 16. auf den 17. Februar machte ein Herzschlag seinem Leben ein plötzliches und schmerzloses Ende. Er starb nach eben vollendetem 38. Jahre, nahezu in demselben Alter, welches auch sein Vater erreicht hatte.

In den Morgenstunden des letzten Freitags haben wir unsern Freund zur Ruhe bestattet. Ein unabsehbare Reihe leidtragender Männer und Frauen gaben ihm das Geleite. Aber es war kein officielles Leichengepränge; man brauchte nur in die kummervollen Züge der Gekommenen zu blicken, um zu wissen, dass Liebe und Freundschaft sie herbeigeführt hatten. Auch wird Allen, welche die unter Blumen und Palmen fast verschwindende Bahre umstanden, diese Abschiedsstunde unvergesslich sein. In solcher Stunde fühlt man den Sinn der schönen Worte, in denen Horaz in der Ode an Virgil den Tod des Quinctilius betrauert:

Quis desiderio sit pudor, aut modus
Tam cari capitis?

Nach dieser Ansprache erhebt sich die Versammlung, um das Andenken des so früh Dahingeschiedenen auch ihrerseits theilnehmend zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. J. F. M. Candri, Groningen, Lehrer a. d. höh. Bürgerschule;

O. Dumcke, Assistent,
A. Zander,
W. Meyer,
} chem. Univers. Laborat., Königsberg i. Pr.;

Joseph Köchlin, Chemiker in St. Denis bei Paris [bei A. Poirrier];

Prof. R. Schöffel, K. K. Bergakademie in Leoben;

E. Meisinger, Carlsruhe, Polytechnicum;

Carl Gerhardt, Heddernheim bei Frankfurt a. M.;

Dr. B. von Anrep, Erlangen, Physiolog. Institut;

Bronislaus Lnatowice, Assistent am Universitäts-Labor. in Warschau;

Heinrich Max Müller, Berlin, Mohrenstr. 61;
Herm. Seiffert, Halle a./S., Mühlweg No. 44;
Kryloff, Warschau, Chem. Univ.-Laborat.;
Prof. Dr. Giorgio Roster in Florenz, 2 Via Colonna;
E. Schuwirth, Berlin, NW., Philippstr. 14;
Karl Heine, Berlin. NW., Georgenstr. 34/36.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ludwig German, Georg Jutz, Benjamin David, } Chem. Laborat. der techn. Hochschule, München (durch E. Erlenmeyer und J. v. Hörmann;

Dr. Adolf Mayer, Professor an der Rykslandbowschool Wageningen [Holland] (durch H. Wichelhaus und Ferd. Tiemann);

Dr. Giacomo Bertoni, Magnus Bösler, Assistent, J. Schoelkopf, Adolf Spiegel, } Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften, München (durch O. Fischer und F. Tiemann);

Prof. Isaac Sharpless, Pennsylvania, Haverford College (durch R. B. Warder und J. W. Clarke);

Joh. Friedrich, Königl. Realschule, Neumarkt, Oberpfalz [Bayern], Albert Herrmann, Chem. Laborat. d. Kgl. Industrieschule, Nürnberg, } (durch H. Kämmerer u. J. Gramp);

Wilh. Mann, Assistent, Techn. chem. Laborat. d. Polytechnicum, Theodor Steinkauler, im Phönix, K. Langer, Pestalozzistrasse 3, Antonio José de Sampaio, Freienstr. 257, E. Rosshard, Seefelderstrasse 72, Riesbach, A. Schäppi, Thalweil, } Fluntern, } Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);

Dr. Leo Liebermann, Professor am Thierarznei-Institut Budapest (durch C. v. Than und F. Tiemann);

Dr. J. Levkowitsch, Breslau, Bahnhofstrasse 13 (durch V. v. Richter und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Setschenoff, J. Die Kohlensäure des Blutes. Petersburg 1879. Sep. Abdr. (V.)
Hasenclever, Rob. Ueber die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase. Berlin 1879. (V.)

Aachener Bezirks-Verein deutscher Ingenieure. Bericht über die General-Versammlung vom 11. Juni 1879. (Von Hrn. Hasenclever.)

Schröder, J. Ueber die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase. Sep. Abdr. (Von Hrn. Hasenclever.)

Bericht der Expertise angeordnet in Sachen Ludwig Dartevelle von Hantmont gegen die Gesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb der Sambre et Meuse. (Von demselben.)

Cech, C. O. Untersuchung des wilden kroatischen Hopfens. St. Petersburg 1880. (V.)

— Die chemische Technologie auf der internationalen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London. Berlin 1877. Sep. Abdr. (V.)

Czyrniański, Emil. O Ruchu chemicznym wyprowadzonym bezpośrednio z faktów dokładnie znanych. Kraków 1880. (V.)

Staats, Georg. Beitrag zur Kenntniss des Ortho- und Paratolylsenföles, sowie der Ortho- und Paratolylsulfoharnstoffe und einiger Orthotoluidinderivate. Inaug.-Diss. Berlin 1880. (V.)

Im Anschluss an die Mittheilung der Titel der eingelaufenen Schriften bemerkt der Vorsitzende, dass er Gelegenheit nehme, auf eine Neuerung in der Veröffentlichung der Abhandlungen der Wiener Akademie der Wissenschaften hinzuweisen. Seit Anfang dieses Jahres würden die der Akademie eingereichten chemischen Arbeiten gesondert abgedruckt und unter dem Titel: Monatsschrift für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften, in den Handel gebracht, durch welche Neuerung die in Oesterreich erscheinenden Arbeiten den Fachgenossen nunmehr viel leichter zugänglich seien.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

80. Emil Erlenmeyer: Ueber Phenylmilchsäuren.

[Vorgetragen in der Sitzung der k. bayr. Akad. der Wiss. vom 3. Jan. 1880.]
(Eingegangen am 16. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass der Glaser'schen Phenylmilchsäure die Constitution

$$C_6H_5 --- CHOH --- CH_2 --- COOH$$

zukomme, dass sie also nicht Phenyl-α-, sondern Phenyl-β-hydroxypropionsäure sei. Gleichzeitig versprach ich, die α-Säure aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure mit Salzsäure darzustellen. Es ist mir nun in der That gelungen, diese Säure in der angegebenen Weise zu gewinnen.

[1]) Diese Berichte XII, 1607.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Säure liegt bei 97 bis 98°, also etwa 4 bis 5° höher als der der Glaser'schen Säure. In Wasser ist sie schwerer löslich als die letztgenannte; ebenso verhält es sich mit der Löslichkeit der Zinksalze der beiden Säuren.

Da man nun immerhin noch sagen konnte, die von mir dargestellte Säure unterscheide sich von der Glaser'schen nur in der Weise, wie die Gährungsmilchsäure von der Fleischmilchsäure, so habe ich die beiden Phenylmilchsäuren neben einander mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei der Temperatur des siedenden Wasserbades wurde die Glaser'sche Säure schon nach kurzer Zeit zersetzt, während meine Säure auch nach tagelangem Erhitzen im Wasserbade keinerlei Veränderung zeigte.

Die Zersetzungsprodukte der Glaser'schen Säure bestanden der Hauptsache nach aus Zimmtsäure, einer geringen Menge Styrol, etwas der Styrolzimmtsäure von Fittig und Erdmann [1]) und entsprechend diesen beiden letzteren Substanzen etwas Kohlensäure. Meine Säure fing erst bei 130° an zersetzt zu werden, und zwar wurde sie, wie ich erwartet hatte, in Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure gespalten. Erhitzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure auf 200°, so bildet sich Kohlenoxyd, Schwefligsäure und ein Condensationsprodukt des Phenyläthylaldehyds von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_2$ [2]), das in seidenglänzenden Blättchen krystallisirt und bei etwa 102° schmilzt.

Wäre die Glaser'sche Säure von der meinigen nur wie Fleischmilchsäure von Gährungsmilchsäure verschieden, so hätte sie wie die meinige als Zersetzungsprodukte Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure liefern müssen. Da sie aber mit gleicher Leichtigkeit wie die Aethylenmilchsäure (Hydracrylsäure) Wasserbestandtheile abgiebt und in Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) übergeht, so bleibt kein Zweifel mehr, dass sie so constituirt ist, wie ich es angenommen habe, dass sie Phenyl-β-hydroxypropionsäure ist, welche zu der von mir dargestellten Säure in derselben Beziehung steht wie die Hydracrylsäure zu der Gährungsmilchsäure.

Wenn sich nun in der Glaser'schen Phenylmilchsäure das Hydroxyl in der β-Stellung befindet, so muss nach den Beobachtungen von Glaser einerseits und von Fittig andererseits in den Halogenwasserstoffadditionsprodukten der Zimmtsäure das Halogenatom ebenfalls die β-Stellung einnehmen [3]).

---

[1]) Diese Berichte XII, 1789.

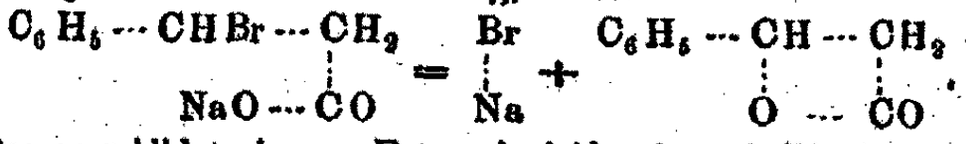
[2]) Die Constitution desselben lässt sich vielleicht durch die Formel:

$$C_6H_5 \cdots CH = C\begin{matrix} CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_5 \\ CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_5 \end{matrix}$$

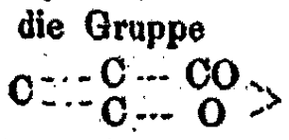
ausdrücken.

[3]) Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass alle Halogenwasserstoffadditionsprodukte von sog. ungesättigten Säuren, welche der Zimmtsäure resp. der Acrylsäure

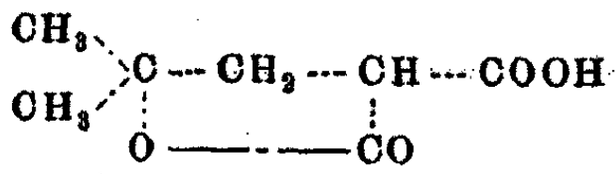
Es lässt sich dann auch, wie Fittig selbst zugiebt, die Bildung des Styrols aus Phenylhalogenpropionsäure beim Behandeln mit kohlensaurem Natron leichter verstehen, als wenn man mit Glaser, Fittig, Anschütz und Anderen das Halogen in der α-Stellung annimmt. Das anfangs entstehende Natriumsalz der Phenyl-β-halogenpropionsäure erleidet durch die grosse Verwandtschaft des Natriums zum Halogen eine innere Zersetzung, z. B.:



Das so gebildete innere Esteranhydrid, oder mit Fittig zu reden Lacton, ist aber nicht existenzfähig, es spaltet sich sofort in Styrol ($C_6H_5 \cdots CH = CH_2$) und Kohlensäure, wie leicht zu sehen ist. Es scheint mir, dass solche inneren Anhydride überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe



enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure und deren kohlenstoffreicheren Analogen, in dem Phtalsäureanhydrid, den Phtaleïnen etc. vorhanden ist. Ich glaube deshalb auch nicht, dass die Terebinsäure so constituirt ist, wie es Fittig annimmt, sondern so:



und ich denke mir alle derartigen Anhydride, wenn sie keinen doppeltgebundenen Kohlenstoff enthalten, in analoger Weise construirt.

---

81. Emil Erlenmeyer: Ueber Phenylbrommilchsäure.

(Eingegangen am 16. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Mittheilungen über einige Derivate der Zimmtsäure giebt Glaser [1]) an, dass sich beim Behandeln von Phenylbrommilchsäure mit weingeistigem Kali das Kaliumsalz einer Säure bilde, welche die Bestandtheile der Zimmtsäure + 1 Atom Sauerstoff enthält; ernennt sie Phenyloxyacrylsäure. Als er dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Kalisalz freimachte und die Flüssigkeit der Destillation unterwarf, ging ein Oel über, das die Bestandtheile von Styrol

---

ähnlich constituirt sind, das Halogenatom in der β-Stellung enthalten. So ist auch, wie aus Versuchen hervorgeht, die Hr. Marx auf meine Veranlassung angestellt hat, das Jodwasserstoffadditionsprodukt der Crotonsäure nicht, wie Hemilian angiebt, α-, sondern β-Jodbuttersäure.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 98.

+ 1 Atom Sauerstoff enthält. Glaser nennt es Oxystyrol und giebt noch an, dass es sich mit saurem schwefligsauren Natron verbinde.

Ich war nun vor Kurzem durch theoretische Betrachtungen über meine [1]) im Jahre 1864 an der Phenyldibrompropionsäure und der Phenylbrommilchsäure gemachten Beobachtungen, die ich gleich näher angeben werde, und durch Vergleichung derselben mit den Beobachtungen von Glaser zu der Vermuthung geführt worden, dass 1) die Phenyloxyacrylsäure Glaser's eine wahre Oxysäure sei, die zur Phenyldibrompropionsäure in derselben Beziehung stehe wie das Aethenoxyd zu dem Aethenbromür, dass aber 2) das aus der Phenyloxyacrylsäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure entstehende Oxystyrol Phenyläthylaldehyd sein müsse.

Als ich mit der experimentellen Prüfung dieser Vermuthungen beschäftigt war, theilte mir zwar mein Freund Baeyer mit, dass er das Oxystyrol bereits als Phenyläthylaldehyd erkannt habe, ich liess mich dadurch aber von der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die substituirten Phenylpropionsäuren nicht abhalten.

Was nun meine früheren Beobachtungen betrifft, so hatte ich (l. c.) gefunden, dass beim Behandeln der Phenyldibrompropionsäure mit siedendem Wasser zwei Processe neben einander herlaufen:

1) $C_6H_5 \cdots CHBr \cdots CHBr \cdots COOH + HOH$
$= C_6H_5 \cdots CHOH \cdots CHBr \cdots COOH + BrH$

2) $C_6H_5 \cdots CHBr \cdots CHBr \cdots COOH$
$= C_6H_5 \cdots CH = CHBr + CO_2 + BrH.$

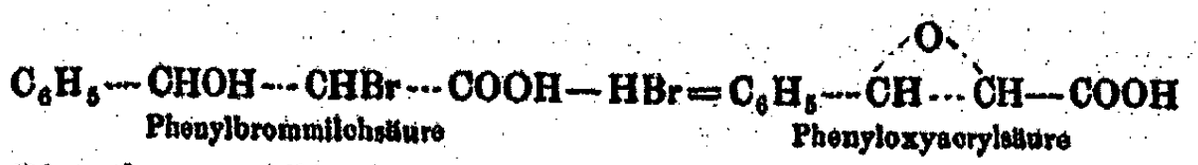
Der erste von diesen Precessen bedarf keiner besonderen Erklärung.

Den Verlauf des zweiten dachte ich mir so: Der Wasserstoff des Carboxyls vereinigt sich mit dem Brom des dem Phenyl benachbarten Radicals CHBr, das dadurch freigewordene Aequivalent Sauerstoff des Carboxyls vereinigt sich mit dem entbromten CH zu einem inneren Anhydrid, das aber nicht beständig ist und in Kohlensäure und Bromstyrol zerfällt.

Beim Kochen der durch den ersten Process entstandenen Phenylbrommilchsäure mit Wasser hatte ich (l. c. 554 u. 555) die Bildung von Bromwasserstoff und das Auftreten eines aromatischen Geruchs beobachtet, der dem des Bromstyrols sehr ähnlich war. Als ich nun kürzlich den Phenyläthylaldehyd nach Radziszewski [2]) dargestellt und mich überzeugt hatte, dass der Geruch dieses Aldehyds sehr an den des Bromstyrols erinnert, war ich gar nicht mehr im Zweifel, dass derselbe aus der Phenylbrommilchsäure beim Kochen mit Wasser in folgender Weise entstehen müsse:

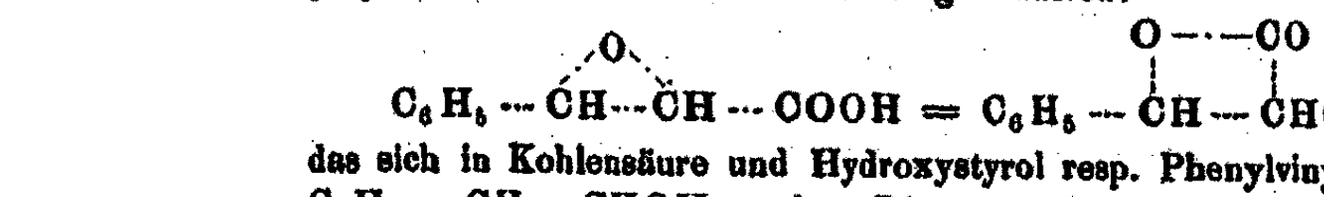
---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1864, 546.
[2]) Diese Berichte IX, 873.

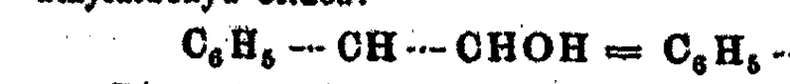


Phenylbrommilchsäure — Phenyloxyacrylsäure

Diese letztere bilde dann in analoger Weise wie die Phenyldibrompropionsäure zunächst ein unbeständiges Lacton:



das sich in Kohlensäure und Hydroxystyrol resp. Phenylvinylalkohol, $C_6H_5 \cdots CH = CHOH$, spalte. Dieser werde aber dasselbe Verhalten wie der Vinylalkohol selbst (der sich nach Wislicenus [1]) sofort nach seinem Entstehen in Aethylaldehyd umsetzt) zeigen und Phenyläthylaldehyd bilden:



Die weitere Beobachtung (l. c. 555), dass die Flüssigkeit von der Behandlung der Phenylbrommilchsäure mit Wasser und Natriumamalgam, nachdem dieselbe mit Salpetersäure übersättigt und das Brom daraus mit Silbernitrat gefällt war, beim Sättigen mit kohlensaurem Natron eine beträchtliche Abscheidung von metallischem Silber mit Silberspiegel lieferte, erklärte ich mir so: In dem anfangs entstandenen phenylbrommilchsauren Natrium wird nicht nur Brom durch Wasserstoff substituirt, sondern einem Theil seiner Moleküle wird Bromwasserstoff entzogen und zwar entweder durch andere Natriumsalzmoleküle, oder durch Natriumhydroxyd, und es entsteht so Phenyloxyacrylsaures Natron. Aus diesem wird dann durch Salpetersäure die Phenyloxyacrylsäure frei gemacht, die dann, wie oben angenommen, in Kohlensäure und Phenyläthylaldehyd übergeht. Diese letztere wird dann in der mit Soda neutralisirten Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber oxydirt.

Von diesen Beobachtungen hat Glaser nur die erste, welche die Zersetzung der Phenyldibrompropionsäure mit siedendem Wasser betrifft, bestätigt. Bezüglich der Phenylbrommilchsäure giebt er an, dass sie sich beim Erhitzen mit Wasser gradeauf zerlege in Kohlensäure, Wasser und Bromstyrol, und beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam und Wasser beobachtete er nur die Bildung von Phenylmilchsäure, die höchstens von harzartigen Produkten begleitet war.

Um über den Grund der Verschiedenheit unserer Beobachtungen in's Klare zu kommen und zu prüfen, ob die oben gegebenen Erklärungen der von mir beobachteten Erscheinungen als wahrscheinlich angenommen werden können, wiederholte ich zunächst meine früheren Versuche über das Verhalten der Phenylbrommilchsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 119.

Beim Erhitzen derselben mit Wasser beobachtete ich wie früher die Bildung von Bromwasserstoff und überzeugte mich, dass der aromatische, bromstyrolähnliche Geruch einem ölförmigen Körper zukommt, der nichts anderes ist als Phenyläthylaldehyd. Es dünkte mir deshalb wahrscheinlich, dass auch schon bei der Zersetzung der Phenyldibrompropionsäure durch siedendes Wasser aus einer gewissen Menge der entstandenen Phenylbrommilchsäure Aldehyd gebildet würde. Und in der That fand sich, dass die mit dem Bromstyrol übergegangene, wässrige Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen von Phenyläthylaldehyd in Lösung enthält.

Beim Durchlesen der Angaben, welche Glaser [1]) über die Bildung des Bromstyrols aus der Phenylbrommilchsäure gemacht hat, ist leicht zu erkennen, dass er durch die Bildung von Kohlensäure neben einem schweren Oel, das den Geruch des Bromtyrols besass, veranlasst wurde, die Zersetzung der Phenylbrommilchsäure beim Erhitzen mit Wasser durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_9H_9BrO_3 = C_8H_7Br + CO_2 + H_2O.$$

Beim Behandeln einer grösseren Menge von Phenylbrommilchsäure mit Wasser und Natriumamalgam beobachtete ich zunächst dieselben Erscheinungen wie früher. Als ich dann einen Theil der vom Quecksilber abgegossenen, alkalischen Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwarf, ging in der That mit den Wasserdämpfen Phenyläthylaldehyd über. Der grössere Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wie dies Glaser für die Darstellung der Phenylmilchsäure vorschreibt. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und ein Theil der aus der braun gefärbten Lösung erhaltenen Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Auch hier ging reichlich Phenyläthylaldehyd über, der jedenfalls nur aus vorhandenem, phenyloxyacrylsauren Natron entstanden sein kann.

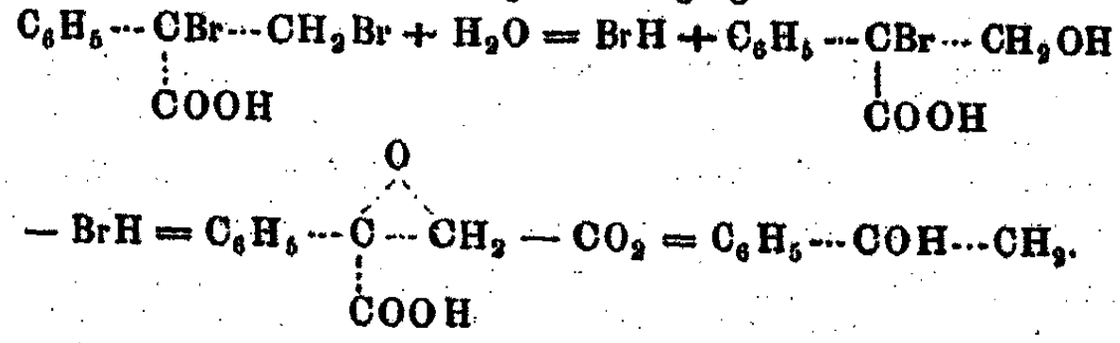
Da sich hier das phenyloxyacrylsaure Natron in wässriger Lösung gebildet hatte, so brachte ich krystallisirte Phenylbrommilchsäure mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung (1 Th. krystallisirter Salz zu 5 Th. Wasser) zusammen. Es bildete sich eine krystallinische Masse, die nach den Trockensaugen mit kochendem Alkohol behandelt wurde. Es fand vollständige Lösung statt, und beim Erkalten krystallisirte phenyloxyacrylsaures Natron aus. Das wässrige Filtrat von der krystallinischen Masse lieferte beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Aldehyd. Wenn es sich darum handelt, möglichst rasch Phenyläthylaldehyd aus Phenylbrommilchsäure zu gewinnen, fand ich es am zweckmässigsten, 1 Molekulargewicht der Säure mit etwa

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 169.

15 Theilen Wasser zu übergiessen, $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht kohlensaures Natron hinzuzusetzen und zu destilliren.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen weiss ich keine wahrscheinlichere Erklärung der besprochenen Vorgänge an die Stelle der oben gegebenen zu setzen.

Noch will ich bemerken, dass der Bildung des Acetophenons beim Erhitzen der Dibrombydratropasäure, welche Fittig und Wurster [1]) beobachteten, wohl auch die Bildung einer Oxysäure vorausgeht. Wahrscheinlich finden folgende Vorgänge statt:



Das ist der dem Glaser'schen α-Bromstyrol entsprechende Alkohol, der sich in $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_3$ umsetzt.

Es scheint mir, dass sich alle secundären Alkohole, in welchen die 2 Affinitäten des Radicals $\overset{II}{C}HOH$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (durch doppelte Bindung) gesättigt sind, im Momente ihres Entstehens in Aldehyde umlagern und dass ebenso alle tertiären Alkohole, in welchen 2 Affinitäten des Radicals $\overset{III}{C}OH$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind (mit Ausnahme der Phenole) in Ketone übergehen. Mit dieser Annahme wäre die Bildung von Aldehyden aus Glycolen, von Acrolein aus Glycerin unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen oder hoher Temperaturen, ferner die Bildung von Aceton aus Brom- und aus Chlorpropylen beim Erhitzen mit Wasser und überhaupt alle Aldehyd- und Ketonbildung bei Reactionen, bei welchen man die Entstehung von secundären resp. tertiären Alkoholen von der gegebenen resp. Constitution erwarten sollte, leicht verständlich.

So bildet sich auch nach Versuchen, die ich von Hrn. Kinkelin ausführen liess, Aethylaldehyd statt Vinylalkohol, wenn man die durch Oxydation von Monochlorhydrin entstehende Monochlormilchsäure mit Wasser erhitzt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass nach zwei Versuchen, die ich von Hrn. Jutz anstellen liess, die aus Wasser erhaltenen Krystalle der Phenylbrommilchsäure nicht, wie Glaser [2]) angiebt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 160.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 85.

$$(C_9 H_9 Br O_3)_2 + H_2 O,$$

sondern, wie ich [1]) früher fand:

$$(C_9 H_9 Br O_3)_2 + H_2 O,$$

also entsprechend der aus Wasser krystallisirten Phenylchlormilchsäure [2]) zusammengesetzt sind.

---

82. Ch. Rudolph: Ueber Orthonitrobenzaldehyd und sein Verhalten bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 16. Febr. 1880, verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Mit Arbeiten über die der Orthoreihe des zweifach substituirten Benzols angehörenden Verbindungen beschäftigt, wurde der Wunsch in mir rege, das Produkt der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Orthonitrobenzaldehyd kennen zu lernen.

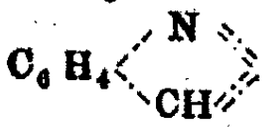
Zur Darstellung dieses Aldehyds bot sich mir als einfachster Weg die Nitrirung des Benzaldehyds dar. Dieselbe ist bereits von Bertagnini,[3]) von Lippmann und Hawliczek,[4]) und von Fittica[5]) vorgenommen worden. Während der Erste sich mit der Untersuchung des Hauptproduktes, des Metanitrobenzaldehyds, begnügt hat, haben die an zweiter Stelle genannten Chemiker auch dem nur in geringer Menge auftretenden, öligen Körper ihre Aufmerksamkeit zugewandt. Sie behaupten, dass in ihm das Nitrobenzoyl, $C_6 H_5 CONO_2$, vorliege.[6]) Fittica endlich hat bei Anwendung seines eigenthümlichen Verfahrens der Nitrirung neben gewöhnlichem Nitrobenzaldehyd den Aldehyd seiner Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 127° gefunden.

Ich habe die Nitrirung des Benzaldehyds genau in der von Bertagnini angegebenen und von Lippmann und Hawliczek empfohlenen Weise wiederholt. Das gebildete Nitroprodukt habe ich der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen und das zuerst übergehende Oel mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von Mononatriumsulfit geschüttelt. Eine Probe von dem hierbei ungelöst gebliebenen Theile des Oels habe ich mit einer verdünnten Lösung von

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1864, 554.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 82.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 79, 259.
[4]) Diese Berichte IX, 1463.
[5]) Ebendaselbst X, 1680.
[6]) Dass Lippmann und Hawliczek keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch von Nitrobenzoyl und Orthonitrobenzaldehyd in Händen gehabt haben, ergiebt sich sowohl aus der Arbeit von Fittica, als auch aus meiner Arbeit. Durch dieselben ist nachgewiesen, dass nicht alle Nitrobenzaldehyde Verbindungen mit Mononatriumsulfit einzugehen vermögen. Diese Nitroaldehyde mussten demnach bei der von Lippmann und Hawliczek befolgten Darstellungsmethode des Nitrobenzoyls bei diesem verbleiben.

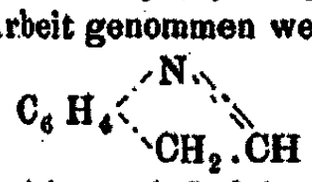
Kaliumpermanganat oxydirt und dabei Orthonitrobenzoësäure erhalten. Nachdem so die Bildung des Orthonitrobenzaldehyds beim Nitriren des Benzaldehyds festgestellt war, habe ich die mir noch zu Gebote stehende Menge jenes Oels mit Zinn und Eisessig behandelt. Die hierbei unter starker Wärmeentwickelung gebildete Base kann nach dem Uebersättigen der Reactionsmasse mit Natronlauge durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gewonnen werden. Derselben kommt nach der Analyse ihres in farblosen Blättchen krystallisirenden, salzsauren Salzes die Zusammensetzung $C_7 H_5 N$ zu. Gegen ihre unmittelbar aus der Darstellung sich ergebende Constitution



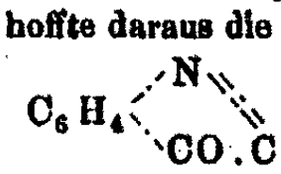
können wohl kaum Bedenken erhoben werden.[1])

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf den Orthonitrobenzaldehyd habe ich verhältnissmässig grosse Mengen der monogechlorten Base ($C_7 H_4 Cl N$), deren Schmelzpunkt bei 82—84° liegt, erhalten; ihr salzsaures Salz, ($C_7 H_4 Cl N, HCl, H_2 O$), krystallisirt in schwach röthlich gefärbten Blättchen, vom Aussehen der Benzoësäure.

Das Verhalten des Orthonitrobenzaldehyds bei der Reduction forderte selbstverständlich dazu auf, auch andere Orthonitroaldehyde nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Zunächst sollten die Aldehyde der Orthonitrophenylessigsäure[2]) und der Orthonitrophenylglyoxylsäure in Arbeit genommen werden; ich hoffte daraus die Verbindungen



und



meiner Ansicht nach Indol und Indigo, zu erhalten. Diese Versuche habe ich aufgegeben, da dieselben, wie ich aus den im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen Abhandlungen von A. Baeyer und Jackson ersehen habe, von diesen Forschern bereits in Angriff genommen worden sind.

Die Untersuchung der Base $C_7 H_5 N$ und des Reductionsproduktes des Metanitrobenzaldehyds möchte ich mir vorbehalten.

Göttingen, im Februar 1880.

---

[1]) Ich will nicht unerwähnt lassen, dass Schiff bereits vor 10 Jahren Versuche angestellt hat, um zu sehen, ob aus Metaamidobenzaldehyd im Augenblicke seines Entstehens Wasser austreten würde. Wie diese Versuche ausgefallen sind, ist nicht mitgetheilt worden. Diese Berichte III, 867.

[2]) Der von Ladenburg in einer Abhandlung aus dem Jahre 1877 angekündigte Versuch, aus dem Orthoamido-α-toluylsäurealdehyd Indol darzustellen, scheint nicht ausgeführt zu sein. Diese Berichte X, 1262.

83. L. Balbiano: Amide und Anilide der β-Oxybuttersäure.

(Eingegangen am 16. Februar; verl. in der Sitzung von A. Pinner.)

Erhitzt man β-Chlorbuttersäureäther mit dem neunfachen Volum concentrirten weingeistigen Ammoniaks zwei Tage lang im geschlossenen Rohr auf 70—80°, so scheidet sich Salmiak ab. Die hiervon abgegossene Flüssigkeit wird durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreit und dann der Alkohol im Wasserbade abgedunstet. Es bleibt eine gelbliche, gelatinöse Masse, welche auch nach längerer Zeit nicht krystallisirt. Wieder in Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ergiebt sie das Chlorplatinat

$$PtCl_4 . (CH_3 --- CH . NH_2 . HCl --- CH_2 --- CO . NH_2)_2,$$

welches aus Wasser in orangefarbenen Tafeln krystallisirt, nur wenig in Alkohol und nicht in Aether löslich ist. Die daraus durch die berechnete Menge von Kalihydrat abgeschiedene, freie Base, das β-Amidobuttersäureamid, ist eine syrupöse Flüssigkeit, welche sich reichlich in Wasser und in heissem Alkohol, aber nur sehr wenig in Aether löst. Beim Kochen der wässrigen Lösung entwickelt sich Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat erhält man ein Bleisalz der β-Amidobuttersäure, welches bereits durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff und Eindunsten der Lösung wird die freie Säure in äusserst zerfliesslichen Blättchen erhalten.

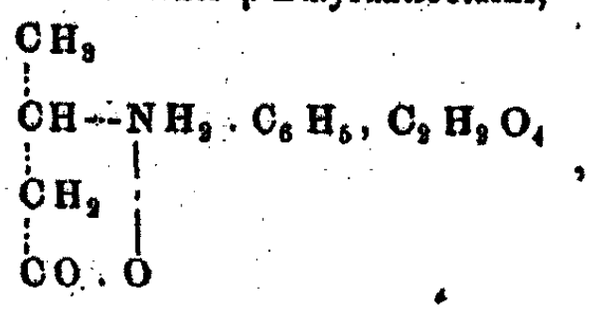
Wird das erwähnte Chlorplatinat durch Salmiak zersetzt, so entsteht das Chlorhydrat des β-Amidobuttersäureamids. Es ist eine undeutlich krystallisirte, hygroskopische Masse. Die freie Base konnte daraus durch Silberoxyd nicht abgeschieden werden, weil zugleich das Silber metallisch reducirt wird.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf β-Chlorbuttersäureäther erhält man nur etwa 10—12 pCt. des beschriebenen Amids. Der grösste Theils des Produkts geht in den Waschalkohol des Chloroplatinats über und bleibt bei dessen Verdunstung als übelriechende, gelbe Harzmasse, aus welcher durch Salzsäure und Chlorplatin keine zur Analyse geeignete Verbindung abgeschieden werden konnte, zurück. Lässt man β-Chlorbuttersäureäther mit 3—4 Mol. Anilin 6—8 Stunden lang am Rückflusskühler kochen, so erhält man eine beim Erkalten krystallisirende, theilweise in Aether lösliche Masse. Der Aether hinterlässt eine zum grössten Theil aus Anilinchlorhydrat bestehende Salzmasse, welche beim Behandeln mit Wasser einen darin kaum löslichen Rückstand ergiebt. Wird dieser Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man schliesslich glänzende, farblose, fettig anzufühlende Blättchen. Dieselben sind das Chlorhydrat des β-Amidobuttersäureanilids,

$$CH_3 --- CH . NH . C_6H_5 . HCl --- CH_2 --- CO . NH . C_6H_5.$$

Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Schmelzpunkt 206—207°. Die freie Base konnte wegen Mangel an Material nicht untersucht werden.

Der mit Aether ausgezogene Antheil bildet eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erhitzen bis gegen 190° noch Chlorbuttersäureäther und Anilin abgab. Der Rückstand wurde mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser gewaschen und dann mit einer warm concentrirten, wässrigen Lösung von Oxalsäure behandelt. Es bleibt hierbei eine pechartige Masse ungelöst, welche selbst von rauchender Salzsäure nicht angegriffen wird. Die wässrige Lösung lässt beim Verdunsten grosse Krystallwarzen eines in der Wärme in Wasser und Alkohol ziemlich löslichen Oxalats zurück. Mehrmals umkrystallisirt, zeigt die Verbindung stark saure Reaction, schmilzt bei 137—139° und ergiebt bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_2C_2H_2O_4$. Die Verbindung kann als Oxalat eines β-Butyranilbetaïns,



aufgefasst werden. Wird die Oxalsäure durch Barythydrat in der Kälte abgeschieden und die Masse mit Aether ausgezogen, so kann die freie Base als undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse erhalten werden. Sie wurde in das Chlorhydrat und dann in das Chloroplatinat verwandelt und letzteres ergab bei der Analyse die der Formel $PtCl_4$, $2(C_{10}H_{13}NO_2, HCl)$ entsprechenden Werthe. Lässt man die Base $C_{10}H_{13}NO_2$ 5—6 Stunden lang mit einer concentrirten Barytlösung kochen, so entsteht Bariumacetat neben nicht näher untersuchten, harzigen Substanzen.

Bei der Zersetzung des Oxalats durch Barythydrat entsteht aber noch ein krystallisirbares Barytsalz, welches in der Lösung verbleibt und daraus in kleinen, glänzenden Schuppen anschiesst. Bei 100° getrocknet ergab es sich als das Bariumsalz einer mit der eben erwähnten Base isomeren Säure $C_{10}H_{13}NO_2$. Die freie Säure krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich sind. Sehr löslich sind sie in Alkohol und in Aether; sie zeigen den Schmelzpunkt 127—128°. Diese mit dem β-Butyranilbetaïn isomere Säure ist die β-Anilobuttersäure,

$$CH_3 - CH.NH.C_6H_5 - CH_2 - CO.OH.$$

Ihr Bariumsalz entsteht ohne Zweifel durch theilweise Verseifung des β-Butyranilbetaïns.

Bei der Einwirkung von Anilin auf β-Chlorbuttersäureäther entstehen gleichfalls viele harzige Produkte, woraus nichts zur Analyse Geeignetes abgeschieden werden konnte. Wurde diese Harzmasse längere Zeit mit concentrirtem Barytwasser gekocht, so entstand noch eine kleine Menge von Bariumacetat.

Ausführlichere Angaben, nebst den analytischen Belegen, werden in der Gazzetta chimica mitgetheilt werden. — Vorstehende Untersuchung ist in Turin in Prof. Schiff's Laboratorium begonnen und später im Laboratorium des technischen Instituts zu Alexandrien beendet worden.

84. Eugen Fischer: Ueber Phenanthrendisulfosäure und einige ihrer Derivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine Disulfosäure des Phenanthrens ist bis jetzt wenig bekannt geworden, nur Grube[1]) erwähnt ihr Entstehen gelegentlich der Beschreibung der Monosäure und ihrer Salze.

Trägt man 1 Th. Phenanthren allmählig unter kräftigem Schütteln in 4 Th. Pyroschwefelsäure des Handels ein und lässt schliesslich ¼—½ Stunde auf dem Wasserbad stehen, so bildet sich unter Entweichen von wenig Schwefligsäureanhydrid beinahe nur Phenanthrendisulfosäure. Zur Reindarstellung wird dieselbe in das Bleisalz verwandelt, vom Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch mehrmaliges Ueberführen in Bleisalz und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in der Wärme, Eindampfen auf dem Wasserbad, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Filtriren und Verjagen des Letzteren, wird dieselbe direct rein erhalten. Eine andere Reinigungsmethode besteht in der Ueberführung in das Bariumsalz, Behandeln mit Knochenkohle, Ausfällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Blei, Zersetzen des gewaschenen, unlöslichen, basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff u. s. w. Beim starken Einengen ihrer Lösung erhält man die freie Säure als einen braungelben, sehr sauer und bitter schmeckenden Syrup, der wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Das Bariumsalz der Säure, das ich durch Neutralisiren der reinen Säure mit Baryt, Ausfällen eines Ueberschusses von Baryt mit Kohlensäure und Fällen des Filtrats mit viel Alkohol erhielt, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$	Gefunden	
Ba 28.96 pCt.	28.46	28.71 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 152, vgl. auch Rebs, diese Berichte X, 1252.

Eine Schwefelbestimmung des Salzes ergab:

Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$	Gefunden
S 13.53 pCt.	13.25 pCt.

Dasselbe ist ein beinahe weisses Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Kalisalz stellte ich her durch Fällen der mit Kaliumcarbonat vorsichtig neutralisirten Säure mit Alkohol, wobei es als flockiger Niederschlag erhalten wird.

Berechnet für $C_{14}H_8(SO_3K)_2$	Gefunden
K 18.88 pCt.	19.04 19.02 pCt.

Die wässerige Lösung des Kalisalzes wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen; hierbei erhielt ich nach längerer Zeit einen luftbeständigen, gelblichweissen Körper, der gepulvert, beim Trocknen in der Hitze (zuerst 110°, die letzten Spuren Wasser gehen erst bei 150° fort) 10.35 pCt. Wasser abgab; berechnet für

$$C_{14}H_8(SO_3K)_2 + \begin{matrix}2H_2O = 8.00\ pCt.\\ 3H_2O = 11.53\ pCt.\end{matrix} H_2O.$$

Das so getrocknete Salz gab 18.79 pCt. K.

Die Salze der Phenanthrendisulfosäure zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und ihre Unlöslichkeit in Alkohol und in Aether aus. Das Silbersalz ist ein sehr beständiges, gelbliches Pulver. Herr stud. Bogisch ist gegenwärtig mit der Untersuchung der einzelnen Salze beschäftigt und wird seinerzeit darüber berichten.

Schmilzt man phenanthrendisulfosaures Kali oder Natron mit Natronhydrat und erhält die Temperatur ca. 6—8 Std. auf 260—280°, so entweicht beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze schweflige Säure in Menge und es scheidet sich aus der Lösung ein schwarzbraunes, in der Kälte starr werdendes Pech aus, aus welchem sich mit Aether viel ausziehen lässt. Beim Abdestilliren des letzteren hinterbleibt eine braungelbe Masse, die beim Kochen mit Wasser an dasselbe einen Theil abgiebt, der beim Erkalten sich in gelblich-weissen Flocken ausscheidet. Dieselben haben einen phenolartigen Geruch und kratzend süssen Geschmack. Beim wiederholten Behandeln mit heissem Wasser ging jedoch jedesmal wieder nur ein Theil in Lösung, während sich ein anderer Theil durch Oxydation braun färbte und in Wasser unlöslich wurde. Auf diese Weise konnte somit kein brauchbares Produkt erhalten werden.

Es wurde daher der ätherische Auszug mit schwefelammoniumhaltigem Ammoniak behandelt, wobei viel in Lösung ging, in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtrirt, das Filtrat angesäuert und so lange gekocht, bis der ausgeschiedene Schwefel sich geballt hatte. Beim Erkalten der vom Schwefel entfernten Flüssigkeit, durch

welche fortwährend Kohlensäure geleitet wurde, schieden sich die weissen Flocken aus, vereinigten sich jedoch nach einiger Zeit zu einer hellgelben, halberstarrten Masse.

Dieselbe oxydirt sich bei der kürzesten Berührung mit Luft, wie es scheint zu einem Gemenge schwer definirbarer Körper. Ihre alkalischen Lösungen, anfangs fast farblos, werden nach wenigen Sekunden dunkelgelb, schliesslich schwarzbraun, unter Absorption von Sauerstoff, ganz ähnlich wie Lösungen von Pyrogallol.

Acetylchlorid wirkt beim Erwärmen kräftig ein. Das erhaltene Acetylprodukt stellt ein hellgelbes, klares, wie es scheint, etwas haltbareres Produkt vor, über das ich seinerzeit Näheres berichten zu können hoffe.

Destillirt man das disulfosaure Kali mit Cyankalium oder besser mit entwässertem Blutlaugensalz (1 Th. Kaliumsalz, 2 Th. Blutlaugensalz), so geht ein sehr schwerflüchtiger, hellgelber Körper über, der sich in heissem Alkohol grösstentheils löst; ungelöst bleibt ein stickstofffreier Körper, der erst beim anhaltenden Kochen mit sehr viel Alkohol allmählich in Lösung geht und sich beim Erkalten nahezu vollständig in rein weissen Nadeln abscheidet. Das in heissem Alkohol leicht lösliche Nitril scheidet sich beim Erkalten in hellgelben Blättchen aus; in der Lösung bleibt in sehr geringer Menge ein gelbes Oel.

Das Nitril liefert beim Verseifen eine Carbonsäure, die mit Resorcin einen dem von Baeyer entdeckten Fluorescein ähnlichen Körper zu liefern scheint. Da die Ausbeute an Rohnitril keine besonders befriedigende war, so bin ich genöthigt, mir zur genaueren Untersuchung erst mehr Material zu verschaffen.

Um direct zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, versuchte ich die von V. Meyer[1]) entdeckte Synthese (Schmelzen des disulfosauren Kalis mit ameisensaurem Natron). Die Schmelze verläuft anscheinend glatt, beim Ansäuern entweicht viel Schwefelwasserstoff und es entsteht eine braune Fällung. Es wurde filtrirt, und das Filtrat mit Aether erschöpft.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde ebenso wie die direct erhaltene Fällung wiederholt in Alkalihydroxyd gelöst und mit Säure gefällt. So wurde auch hier eine Substanz erhalten, die mit Resorcin einen fluoresceïnähnlichen Körper gab. Dieselbe ist jedoch gemengt mit schwefelhaltigen, wie es scheint, thiophenolartigen Körpern, deren Entfernung mir bis jetzt nicht gelang. Ich behalte mir vor, in dieser Richtung weitere Untersuchungen anzustellen.

Stuttgart, chem.-technologisches Laboratorium.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 278.

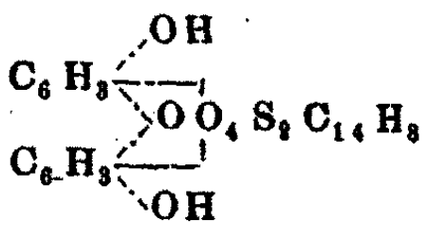
85. Eugen Fischer: Ueber eine Reihe neuer Farbstoffe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit des Studiums der in vorstehender Mittheilung näher beschriebenen Phenanthrendisulfosäure gelang es mir, die interessante Thatsache aufzufinden, dass letztere Säure beim Erhitzen mit Phenolen, besonders leicht mit Resorcin, schön gefärbte Condensationsprodukte liefert, die mit den von Baeyer entdeckten Phtaleïnen die grösste Aehnlichkeit zeigen. Bringt man nämlich 1 Mol. Disulfosäure mit 2 Mol. Resorcin zusammen, erwärmt zunächst auf dem Wasserbad, um die Masse in Fluss zu bringen, mischt gut und steigert hierauf die Temperatur allmälig höher, so findet bei 195—200° eine der Phtalsäureresorcinreaction zum Verwechseln ähnliche Einwirkung statt. Es entweichen Wasserdämpfe und nachdem die Reaction beendigt, ist die Masse fest geworden. Nach dem Erkalten besteht das Reactionsprodukt aus einer spröden, cantharidenglänzenden Masse, die beim Zerreiben ein dunkel rothbraunes Pulver liefert, dessen Lösungen, besonders die alkalischen, eine womöglich noch stärkere Fluorescenz zeigen, als die entsprechenden Fluoresceïnlösungen.

Die alkalischen Lösungen des Reactionsproduktes, das ich mit Phenanthrensulfeïnresorcin bezeichnen will, sind im durchfallenden Licht blutroth, im reflectirten satt grün gefärbt. Um das Sulfeïn einigermaassen rein zu erhalten, wurde die Rothschmelze zunächst mit Wasser ausgekocht, hierauf in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, wobei es sich in gelben Flocken ausscheidet. Das nach dem Auswaschen und Trocknen erhaltene Produkt ist ein lockeres, rothbraunes Pulver. Jedenfalls ist es noch nicht rein, doch gab eine vorläufige Schwefelbestimmung Zahlen, die einigermaassen mit der Formel $C_{26}H_{16}O_7S_2$ stimmen (berechnet 12.7 pCt. S, gefunden 14.22 pCt. S), was besonders im Verein mit den im Nachfolgenden mitgetheilten, bis jetzt beobachteten Eigenschaften des Sulfeïns den einstweilen gewählten Namen zu rechtfertigen scheint. Es kommt demselben wohl eine dem Resorcinphtaleïn analoge Formel:



zu, und es entsteht nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_6O_2 + C_{14}H_8(SO_3H)_2 - 3\,H_2O = C_{26}H_{16}O_7S_2.$$

Freilich ist hierfür der experimentelle und analytische Beweis noch nothwendig.

Das Sulfeïn löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser mit goldgelber Farbe, etwas löslicher ist es in Alkohol.

Diese Lösungen färben Seide gelb, seine alkalischen roth.

Der Körper nimmt sehr leicht Brom auf, doch scheint bei Einwirkung einer übermässig grossen Quantität Brom die färbende Eigenschaft verloren zu gehen. Uebergiesst man das Sulfeïn mit Alkohol und setzt allmälig unter Umschütteln sein gleiches Gewicht an Brom zu, so wird dasselbe unter Temperaturzunahme aufgenommen und es bildet sich eine tiefviolettrothe Lösung, die beim Eingiessen in Wasser eine körnige Ausscheidung des bromhaltenden Sulfeïns giebt. Dasselbe ist in Wasser schwerer löslich als das bromfreie Sulfeïn, löst sich dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol und ist ein dunkelviolettrothes Pulver. Seine alkalischen Lösungen sind bläulichroth und färben Seide ebenso. Beim Behandeln der beiden Sulfeïne in alkalischer Lösung mit Reductionsmitteln tritt Entfärbung ein. Beim Ansäuern bildet sich ein gelblichweisser Niederschlag, ähnlich der Entstehung der Phtaline.

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Sulfeïn auf. Wasser fällt aus der Lösung dunkelbraune Flocken, deren alkalische Lösung gelbroth gefärbt ist. Ein ähnliches Produkt entsteht beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure.

Produkte von ganz besonders schöner Färbung scheinen die Rosanilinsalze des Sulfeïns zu sein. Setzt man nämlich zu dem mit Alkohol übergossenen Sulfeïn etwas mehr als sein Gewicht an Rosanilin, so entsteht eine prachtvoll kirschrothe Lösung des auch in kaltem Wasser ziemlich löslichen Salzes, welches Seide prächtig roth färbt.

Ein etwas bläulicher gefärbtes Produkt erhält man aus dem entsprechenden bromhaltigen Körper. Die angeführten Processe verlaufen alle fast quantitativ.

Wie schon angedeutet, bildet die Phenanthrendisulfosäure auch mit anderen Phenolen derartige Körper. Pyrogallol liefert z. B. ein Produkt, das sich nach dem Waschen in Alkalien mit braunrother Farbe löst.

Andererseits zeigte es sich, dass auch die Phenoldisulfosäure, welche ich nach der Vorschrift von Kekulé und Leverkus[1]) dargestellt habe, mit Phenolen eine ganz analoge Reaction liefert. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass entweder die aromatischen Disulfosäuren überhaupt mit Phenolen unter Wasserbildung gefärbte Condensationsprodukte liefern, oder dass dies doch mindestens bei allen den Disulfosäuren der Fall ist, bei welchen die Sulfogruppen in gewissen Stellungen sich befinden. Im letzteren Falle dürfte bei

---

[1]) Kekulé, Lehrbuch Bd. 3, S. 236.

der Einfachheit der Reaction und der verhältnissmässig niederen Temperatur, bei der sie vor sich geht, ein weiteres Mittel für Schlüsse auf relative Stellungen der Sulfogruppen gefunden sein.

Da ferner ein Versuch mit reiner Phenolmetasulfosäure erwies, dass dieselbe mit Resorcin kein Einwirkungsprodukt der angeführten Art bildet, dass aber, sobald der Monosäure eine Spur Disäure zugemischt wird, beim Uebergiessen des Reactionsprodukts mit Ammoniak sofort die charakteristische Fluorescenz entsteht, so könnte hierin möglicherweise ein einfaches Mittel gefunden sein, um in einem Gemenge von Sulfosäuren die An- oder Abwesenheit von Disäure zu constatiren.

Uebrigens bin ich mir wohl bewusst, dass namentlich die eben ausgesprochenen Vermuthungen noch sehr der weiteren experimentellen Bestätigung bedürfen und ich behalte mir noch die weitere Bearbeitung des in diesen vorläufigen Mittheilungen niedergelegten Materials vor, mit welchem zugleich für die chemische Technik zur Fabrikation einer Reihe neuer Farbstoffe Bahn gebrochen ist und mit dem endlich besonders noch das bis jetzt ziemlich werthlose Phenanthren in in den Kreis der farbstofffliefernden Kohlenwasserstoffe eingetreten ist.

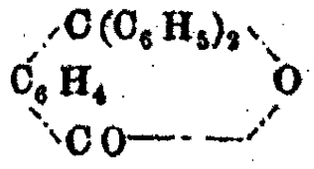
Im Anschlusse bringe ich noch eine Methode der Darstellung von Phenanthrendisulfosäure, wie sie auch technisch leicht ausführbar ist und ein zur Erzielung schöner Nuancen geeignetes Material liefert. Das Phenanthren wird auf die in der vorangegangenen Mittheilung beschriebene Weise sulfirt, in Wasser gegossen, mit Kalk neutralisirt, vom Calciumsulfat abgepresst, die Kalksalzlösung mit viel Kalkmilch versetzt und durch Neutralisiren mit Kohlensäure der Kalk gefällt. Das sich ausscheidende Calciumcarbonat nimmt hierbei die Verunreinigungen mit sich aus der Lösung. Bei Anwendung einer genügenden Menge Kalk erhält man schon beim ersten Male eine kaum gelblich gefärbte, blau fluorescirende Kalksalzlösung. Diese wird mit einer zur Zersetzung des Kalksalzes unzureichenden Quantität Schwefelsäure versetzt, vom Calciumsulfat wieder abgepresst, das Filtrat möglichst stark eingedampft und die Disulfosäure mit Alkohol ausgezogen, wobei das nicht zersetzte Kalksalz und das Calciumsulfat zurückbleiben. Letztere Körper werden natürlich wieder zur nächsten Operation zurück gegeben.

Stuttgart, chem.-technologisches Laboratorium.

86. E. Ador: Ueber das Isophtalophenon.

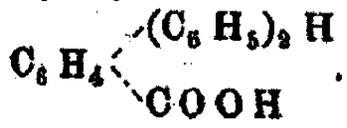
(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. Baeyer hat das Phtalophenon studirt und gezeigt, dass seine Constitution durch die Formel



ausgedrückt wird.

In der That erhält man bei der Behandlung des Phtalophenons mit alkoholischer Kalilauge und nachherigem Erhitzen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub Triphenylmethancarbonsäure,

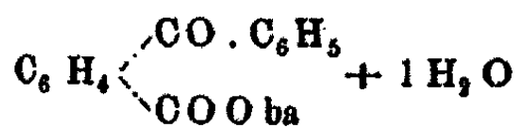


Ich habe das Studium des Isophtalophenons unternommen und für diesen Körper die symmetrische Constitution erkannt.

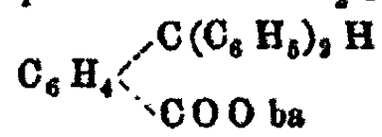
Das Chlorür der Isophtalsäure wurde nach der ausgezeichneten Reaction der HH. Friedel und Crafts mit Chloraluminium und Benzol behandelt, das Produkt in Wasser gegossen, decantirt und gewaschen, der Ueberschuss an Benzol abdestillirt und schliesslich der Rückstand mit verdünnter Natronlauge digerirt, wobei das Isophtalophenon hinterbleibt. Die alkalische Lösung enthält zwei Säuren und etwas Harz, welches man durch wiederholtes Auflösen mit Ammoniak und nachheriges Fällen und Lösen in siedendem Wasser beseitigt. Es ist sehr wenig löslich. Das Gemisch der Ammoniumsalze der beiden Säuren wurde zur Trockene eingedampft. Indem man wieder mit Wasser aufnimmt, erhält man isophtalsauren Ammoniak in Lösung und es hinterbleibt eine Säure, die gereinigt bei 161° schmilzt; sie ist weniger löslich in siedendem Wasser als Isophtalsäure. Ihr Barytsalz krystallisirt in der Form von Blättern, die bei der Analyse ergaben:

Ba = 23.09 pCt. H_2O = 6.08 pCt.

Die Formel



verlangt Ba = 23.34 pCt. und H_2O = 5.7 pCt.



dagegen würde 19.27 pCt. Ba erfordern.

Das Silbersalz ist sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löst sich aber leicht in Ammoniak und krystallisirt in Form weisser Blätt-

chen. Analysirt ergab es Ag = 32.92 pCt.; berechnet für die Formel $C_{14} H_9 O_3 Ag$ ist Ag = 32.43 pCt.; $C_{20} H_{15} O_9 Ag$ würde 27.34 pCt. Ag verlangen.

Die Reaction verläuft also für das Isophtalsäurechlorid nicht im gleichen Sinne, wie für das Chlorid der Phtalsäure; nicht der Sauerstoff wird hier durch zwei Phenylgruppen ersetzt, sondern die Chloratome werden successive eliminirt, und man hat nach einander die zwei Reactionen:

$$C_6 H_4 (CO Cl)_2 + C_6 H_6 = C_6 H_4 \begin{cases} CO . C_6 H_5 \\ CO . Cl \end{cases} + H Cl,$$

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO . C_6 H_5 \\ CO Cl \end{cases} + C_6 H_6 = C_6 H_4 \begin{cases} CO . C_6 H_5 \\ CO . C_6 H_5 \end{cases} + H Cl.$$

Zwei Benzoylbenzoësäuren sind schon bekannt. Die eine schmilzt bei 194° und wird unter anderem durch Oxydation des Tolylphenylketons, das ein Paraderivat ist, erhalten; die meinige schmilzt bei 161° und ist ein Metaderivat; es muss somit die von Zincke und Plascuda beim Oxydiren des Benzoyltoluols erhaltene Säure, die im wasserfreien Zustand bei 127—128° schmilzt, die Orthostellung haben. Es ist dies übrigens schon durch die von Friedel und Crafts verwirklichte Synthese mittelst Benzol und Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chloraluminium bewiesen.

Das Isophtalophenon wurde zunächst destillirt und als gelbes Oel von unangenehmem Geruch und höher siedend als Quecksilber erhalten. Es erstarrt beim Erkalten in Form von Warzen, von denen diejenigen, welche an der Oberfläche sich bilden, die Gestalt von Rädern zeigen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich zuerst einige Körner ab, und dann fällt plötzlich der Rest des gelösten Körpers aus. Die Krystalle schmelzen bei 96°; nach öfter wiederholtem Krystallisiren erhält man als erste Krystallisationen kleine Blättchen, die von 99.5—100° schmelzen.

Bei der Analyse habe ich erhalten:

Berechnet für $C_{20} O_2 H_{14}$		Gefunden
C	83.91	83.89
H	4.89	4.95.

Baeyer erhielt bei der Behandlung des Phtalophenons mit Natronlauge Triphenylmethancarbonsäure,

$$CH \begin{cases} (C_6 H_5)_2 \\ C_6 H_4 . COOH \end{cases}$$

Das Isophtalophenon giebt bei der ganz gleichen Behandlung (Einwirkung alkoholischer Natron- oder Kalilauge) ein röthliches Harz, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und aus dem ich nichts isoliren

konnte. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt das Isophtalophenon nur Benzoësäure und etwas Harz, aber keine Isophtalsäure.

Das Isophtalophenon wird in der Kälte nur schwierig nitrirt, man muss rauchende Salpetersäure anwenden und erst im Wasserbade und schliesslich bis zum Kochen erhitzen. Man erhält hierbei ein Gemisch von zwei Isomeren. Das eine (α) bildet sich besonders, wenn man erwärmt; es ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, ebenso nur wenig löslich in Eisessig, aus dem es sich in krystallinischem Zustande absetzt; es schmilzt gegen 260°. Bei der Analyse habe ich erhalten:

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2(CO.C_6H_5)_2$		Gefunden
C	63.83	63.40
H	3.19	3.26.

Das β-Dinitroisophtalophenon bildet sich vorzugsweise, wenn man nur kurze Zeit und nur im Wasserbade erwärmt. Es ist löslicher in Alkohol und Essigsäure, kann indessen nicht krystallisirt erhalten werden. Es setzt sich in amorphem Zustande ab und schmilzt schlecht gegen 100°.

Das entsprechende Diamidoisophtalophenon (β) wird leicht beim Reduciren des vorigen Körpers mit Zinn in essigsaurer Lösung erhalten; nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man die Base in amorphem Zustande durch Fällen mit Natronlauge. Sie stellt einen gelblichen Körper dar, der gegen 100° schmilzt, sich indessen schon bei 70° zum Theil zersetzt, löslich in Alkohol ist, sich aber nur in amorphem Zustande daraus absetzt. In Essigsäure löst er sich mit röthlicher Farbe, welche sich auf Zusatz von Salzsäure vermindert wird. Die Analyse ergab: N = 8.76 pCt.; berechnet 8.86 pCt.

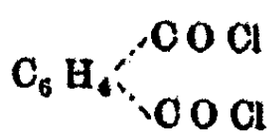
Wenn man der heissen, salzsauren Lösung salpetrigsaures Kalium zufügt, so entwickelt sich ein Gas und es bildet sich ein braunes oder dunkel braunrothes Harz, das in Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich ist. Die Säuren schlagen ziegelrothe Flocken nieder. Kochender Alkohol lässt einen Theil ungelöst; was sich löst, ist wahrscheinlich ein Isophtaleïn. Aus kochendem Wasser kann man es nicht in krystallinischem Zustande erhalten; es scheidet sich immer amorph aus.

In alkoholischer Lösung wird es leicht von Zinkstaub reducirt; man erhält eine amorphe Substanz, wahrscheinlich Isophtalin, welches sich ohne Färbung in Alkalien löst; Ferrocyankalium färbt es grün; an der Luft schwärzt sich die Lösung; concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Körper.

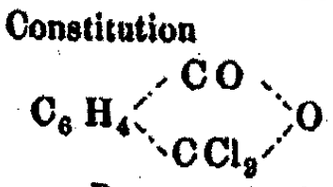
Das β-Diamidoisophtalophenon färbt sich beim Behandeln mit Salzsäure und Methylalkohol weinroth, ohne dass sich indessen Farbstoffe bilden.

Das α-Diamidoisophtalophenon verhält sich wie sein Isomeres und scheint ebenfalls ein Phtaleïn zu geben.

Wenn man endlich Isophtalophenon mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 200° reducirt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, der über 360° destillirt. Er ist farblos, leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem und scheidet sich daraus in Form eines dicken Oeles, das bei — 18° nicht krystallisirt, ab. Baeyer scheint anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Benzol auf Phtalsäurechlorid in Gegenwart von Chloraluminium der Sauerstoff durch zwei Phenylgruppen ersetzt werde; ich habe soeben bewiesen, dass beim Isophtalsäurechlorid das Chlor ersetzt wird und es scheint unwahrscheinlich, dass die Reaction für diese zwei Körper so sehr verschieden verlaufen könne. Wenn man für das Phtalsäurechlorid anstatt der Formel



annähme, dass ihm die Constitution



zukäme, so würden die von Baeyer beobachteten Thatsachen sofort ihre natürliche Erklärung finden.

Es ist dies übrigens nicht die einzige Thatsache, welche zu Gunsten dieser Formel für das Phtalsäurechlorid spricht; ich führe beiläufig nur die Derivate des Phtalyls an.

Genf, im Januar 1880.

---

87. A. Geuther: Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Alkalihydrate bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 1. Heft des XIII. Jahrgangs dieser Berichte S. 23 haben V. Merz u. J. Tibriçá die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kali- und Natronhydrat bei Temperaturen über 100° mitgetheilt und dabei die leichte Bildung der Ameisensäure wahrgenommen. Es würde Denselben wahrscheinlich angenehm gewesen sein, wenn sie erfahren hätten, dass solche Versuche im Anschluss an eine grössere Untersuchung, welche zu einer „neuen Synthese von Kohlenstoffsäuren“ geführt hat, von Hrn. O. Frölich und mir schon längst ausgeführt und beschrieben worden sind, ebenso wie Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumphenylat und solche über die Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Aethylen auf Natronhydrat. Dies wäre möglich gewesen, wenn die „Berichte“ von dem Inhalt des im vorigen Sommer erschienenen

1. Supplementheftes des XIII. Bandes der „Jena'schen Zeitschrift für Naturwissenschaft“ (Mittheilungen aus dem chem. Univ.-Laboratorium der Universität Jena), die gleiche Notiz genommen hätten, wie von dem Inhalte anderer Zeitschriften.

Ich bemerke nur, dass ausser den dort beschriebenen Einwirkungen, unter andern vornehmlich die von Kohlenoxyd auf Gemenge von:

Natriummethylat und Natriumacetat
Natriumaethylat „ Natriumacetat
Natriumaethylat „ Natriumvalerat
Natriumamylat „ Natriumvalerat,

seither noch untersucht worden sind die Einwirkungen von Kohlenoxyd auf Gemenge von:

Natriumamylat und Natriumacetat
Natriumphenylat „ Natriumacetat
Natriumphenylat „ Natriumcarbonat
Natriumaethylat „ Natriumcarbonat
Natriumaethylat „ Natriumbenzoat
Natriumaethylat „ Natriumphenylacetat
Natriumphenylat „ Kaliumoxalat
Natriumaethylat „ Kaliumoxalat
Natriumaethylat „ Natriumsuccinat

und die Einwirkung von Kohlenoxyd auf

Natriumaethylat und zimmtsaures Salz.

Die Versuche werden weiter fortgesetzt und noch auf mehrsäurige Alkohole ausgedehnt werden.

Jena, d. 15. Februar 1880.

---

88. O. Loew: Ueber synthetische Beschaffung der Ameisensäure.

(Eingegangen am 2. Februar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die kürzlich unter diesem Titel in diesen Berichten erschienene Mittheilung von Merz und Tibriçá giebt mir Veranlassung, eine von mir im Jahre 1864 beobachtete und wieder in Vergessenheit gerathene Art der Ameisensäureerzeugung in Erinnerung zu bringen, welche wegen ihrer Billigkeit wohl geeignet sein dürfte einmal praktische Verwendung im Grossen zu finden. Wenn nämlich Kohlenbisulfid und Wasser mit überschüssiger Eisenfeile gemengt in verschlossenem Rohre längere Zeit auf 100° erhitzt wird, so zeigt sich eine lebhafte Einwirkung, deren Endprodukte Schwefeleisen, ameisensaures Eisenoxydul, Kohlendioxyd und wenigstens zwei Körper sind, die

aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehen. Der eine der letzteren krystallisirt und scheint Trithiomethylen zu sein. Ich habe damals durch die Analyse des Bleisalzes ausser Zweifel gestellt, dass jene Säure mit Ameisensäure identisch ist. —

89. G. Vortmann: Erkennung und Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod.

(Eingegangen am 18. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Auffindung des Chlors neben Brom und Jod war bisher mit vielen Schwierigkeiten verbunden; es fehlte eine Methode, welche gestattet, das Chlor mit Leichtigkeit und in kurzer Zeit neben den anderen Halogenen zu erkennen.

Die Destillation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist umständlich und giebt bei kleinen Mengen von Chlor auch Geübteren nur unzuverlässige Resultate; ebenso ist auch das wenig verschiedene Verhalten der betreffenden Halogene zu Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure zur Erkennung des Chlors nicht sehr geeignet. Noch schlechter ist es mit den Methoden zur quantitativen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod bestellt; es sind deren zwar viele bekannt, doch lassen alle nur eine indirecte Bestimmung dieser Elemente zu.

Es ist mir nun in letzter Zeit gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, mit dessen Hilfe man selbst geringe Mengen von Chlor neben den anderen Halogenen mit Leichtigkeit und in verhältnissmässig kurzer Zeit nachzuweisen vermag; dieses Verfahren lässt obendrein auch eine quantitative Bestimmung des Chlors zu. Es gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Mangan- und Bleihyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure.

Jodide werden durch die genannten Hyperoxyde schon in neutraler Lösung theilweise zersezt; die Ausscheidung des Jods ist eine vollständige, wenn Essigsäure zugesetzt und gekocht wird. Bleihyperoxyd oxydirt hierbei einen Theil des Jods zu Jodsäure, während bei Anwendung von Manganhyperoxyd keine Jodsäure entsteht.

Bromide werden in neutraler Lösung weder durch Mangan- noch durch Bleihyperoxyd zersetzt. In essigsaurer Lösung wirkt nur letzteres ein, es entweicht Brom und nur wenn grössere Mengen von Bromiden zugegen sind, entsteht auch etwas Bromsäure. Manganhyperoxyd wirkt in essigsaurer Lösung auch nach längerem Erhitzen nicht ein.

Chloride werden durch keines der beiden Hyperoxyde bei Gegenwart von Essigsäure angegriffen. Will man nun auf Chloride bei Gegenwart von Bromiden oder Jodiden prüfen, so genügt es, die frag-

liche Substanz in essigsaurer Lösung mit Bleihyperoxyd zu kochen, bis die Flüssigkeit nach dem Absitzen farblos ist und nicht im mindesten mehr nach Brom oder Jod riecht. Das Brom, sowie ein Theil des Jods, entweichen als solche, der Rest des Jods bleibt als jodsaures Blei beim überschüssig zugesetzten Bleihyperoxyd. Filtrirt man ab und wäscht den Niederschlag gut aus, so hat man alles Chlor frei von Brom und Jod im Filtrat. — Man kann auf diese Art das Chlor auch quantitativ bestimmen. Bei grösseren Mengen von Chlor neben Jod ist es besser, Manganhyperoxyd statt Bleihyperoxyd zu nehmen, da man sonst, um die Abscheidung des schwer löslichen Chlorbleis zu verhindern, die Flüssigkeiten zu stark mit Wasser verdünnen müsste. Ebenso ist es gut, bei Bestimmung grösserer Mengen von Chlor neben Brom mit dem Bleihyperoxyd auch etwas schwefelsaures Kali zuzusetzen, so dass man schliesslich im Filtrate alles Chlor an Kalium gebunden hat.

Um das ausgeschiedene Jod und Brom schneller zu verjagen, leite ich einen mässigen Luftstrom durch die auf dem Wasserbade befindliche Lösung. Obgleich diese Methode mir bereits sehr befriedigende Resultate gegeben hat, möchte ich sie nun zu dem Behufe weiter ausbilden, um auch das abgeschiedene Jod und Brom in ein und derselben Menge der Substanz neben dem Chlor direct zu bestimmen. Die Resultate mit den Beleganalysen hoffe ich bald veröffentlichen zu können und möchte ich mir diese Arbeit für die nächste Zeit vorbehalten.

Wien, Prof. E. Lippmann's Laboratorium.

---

90. J. Ossikovszky: Ueber Zimmtaldehyd als Spaltungsprodukt bei der Fibrin-Pankreasverdauung.

[Mittheilung aus dem pathochemischen Institute der Universität Klausenburg.]

(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem im vorigen Jahre am 9. Mai in der Gesellschaft „für Natur- und Heilkunde“ in Klausenburg gehaltenen Vortrage hob ich hervor, dass unter den flüchtigen Produkten der Fibrin-Pankreasverdauung ein Körper auftritt, welcher beim Abdampfen mit Salzsäure starken Zimmtaldehydgeruch entwickelt.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Gleiche Theile reines, in Leinwand ausgepresstes, also noch etwas feuchtes Rindsfibrin und von Fetten möglichst gereinigtes Rindspankreas wurden mit 3 Theilen destillirten Wassers in einem grossen Cylinderglase vermischt, und in dem Brütofen zwischen 40—45° C. fünf bis sechs Tage hindurch der Verdauung überlassen.

Das auf solche Art zur Zersetzung genommene Fibrin betrug 5 kg.

Die von der geringen Menge unlöslicher Bestandtheile durch Leinwand filtrirte Flüssigkeit zeigte alkalische Reaction und hatte einen ausgesprochenen Geruch nach Fleischbrühe; sie wurde aus einer Retorte im Sandbade ungefähr bis auf die Hälfte abdestillirt. Das Destillat, weisslich getrübt, von stark alkalischer Reaction und sehr unangenehmem Geruche wurde abermals mit Aether erschöpft und die gesammten ätherischen Auszüge destillirt. Der Rückstand, ein gelblich gefärbtes Oel von sehr übelem Geruche, wurde beim Stehen an der Luft bald krystallinisch. Zufolge der sehr geringen Menge desselben konnte ich nur soviel mittheilen, dass er weder Indol- noch Skatolreactionen zeigte. Das Destillat gab wohl nach dem Neutralisiren mit Essigsäure auf Bromwasser eine sehr geringe Trübung, was auf Spuren von phenolartigen Körpern hindeuten liess.

Ueber das krystallinische Produkt will ich bei späterer Gelegenheit sprechen, muss jedoch schon hier bemerken, dass, als ich dieselben Versuche, die ich im Jahre 1878 im December anstellte, und voriges Jahr im Juni wieder fortsetzte, ich bei dieser Gelegenheit den obgenannten krystallinischen Körper vermisste, statt seiner aber viel Indol und etwas Skatol erhielt. Im ersteren Falle wurde das Fibrin durch kaltes Wasser gereinigt, im letzteren im Hochsommer mit gewöhnlichem Flusswasser, und es ist höchst wahrscheinlich, dass schon hierdurch eine Zersetzung des Fibrins eingeleitet werden konnte.

Das Destillat, welches ich vorher öfter mit Aether ausgezogen hatte, erwärmte ich, um den Aether zu verjagen, auf dem Wasserbade, nachher wurde die Flüssigkeit in eine Retorte gegossen, in welcher sich im Verhältniss zum Volumen der Flüssigkeit, halb soviel gebrannter Kalk befand. Alsbald trat die Reaction ein, und der grösste Theil von Ammoniak destillirte ab, der Rest der Flüssigkeit wurde aus dem Sandbade abdestillirt, und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Wurde die Flüssigkeit eingedampft, so entwickelte die grosse Mengen Salmiak enthaltende Salzmasse einen intensiven Geruch nach Zimmtaldehyd.

Grössere Mengen dieser Zimmtaldehydgeruch entwickelnden Körper erhielt ich dann, wenn ich die bei der Verdauung resultirende Flüssigkeit mit Wasserdämpfen der Destillation unterwarf.

Der mit Aether erschöpfte Salzrückstand hinterliess beim Verdunsten des Aethers einen öligen Rückstand, der mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, Benzoësäure lieferte, welche der geringen Menge halber, bloss durch ihren Schmelzpunkt (120°) als solche erkannt wurde.

Aus diesem Befunde lässt sich leicht die von den Gebrüdern Salkowski entdeckte Phenylpropion- und Phenylessigsäure bei der Fäulniss der Eiweisskörper erklären.

Die Zimmtsäure geht durch Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Phenylpropionsäure über:

$$C_6H_5\cdots CH\cdots CH\cdots COOH + H_2 = C_6H_5\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots COOH,$$

und diese durch Oxydation in Phenylessigsäure.

$$C_6H_5\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots COOH + O_3 = C_6H_5\cdots CH_2\cdots COOH + CO_2 + H_2O.$$

Die Phenylessigsäure wird weiter oxydirt und liefert die Benzoësäure,

$$C_6H_5\cdots CH_2\cdots COOH + O_3 = C_6H_5\cdots COOH + CO_2 + H_2O,$$

welche im Organismus gepaart mit Glycocoll in Form der Hippursäure und durch den Harn ausgeschieden wird.

Klausenburg, den 12. Februar 1880.

---

91. J. Ossikovszky: Beitrag zur Lehre über die chemische Constitution des Tyrosins und Skatols.

[Mittheilung aus d. pathochemischen Laboratorium d. Universität Klausenburg.]

(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In neuerer Zeit hat man sich vielfach mit den Zersetzungsprodukten der Eiweisskörper beschäftigt, und gefunden, dass dieselben bei der sogenannten künstlichen Verdauung oder aber bei der Fäulniss Produkte liefern, welche sich theils aus der Oxydation, theils aber aus der Reduction der in erster Reihe entstandenen Verbindungen erklären lassen.

Vor Allem sei hier erwähnt, dass die Eiweisskörper sowohl als die ihnen nahe verwandten Körper beim Kochen mit Säure allein oder bei gleichzeitiger Gegenwart reducirenden Substanzen wie z. B. Zinnchlorür so glatt gespalten werden, dass man von den sogenannten peptonartigen Körpern, wenn das Kochen hinlänglich unterhalten wurde, beinahe nichts erhält, wie dies vorzüglich aus den Untersuchungen von Hlasiwetz und Habermann bekannt ist. Die auf diese Weise erhaltenen Spaltungsprodukte der Eiweisskörper sind wie wir wissen: Leucin, Tyrosin, Asparagin- und Glutaminsäure, so wie Kohlensäure und Ammoniak.

Da weder Hlasiwetz und Habermann noch ich durch meine zahlreichen, in den Jahren 1875 und 1876 nach dem von ihnen angegebenen Verfahren in mit verschiedenen Eiweisskörpern angestellten Versuchen ausser dem Tyrosin kein anderes aromatisches Spaltungsprodukt beobachten konnte, so muss man daraus folgern, dass auch diejenigen aromatischen Produkte, die man bis jetzt bei der künstlichen Verdauung der Eiweisskörper auftreten sah, ihren Ursprung einzig und allein der Zersetzung von Tyrosin verdanken müssen.

Betrachtet man die aromatischen Körper, welche bis jetzt bei der Fäulniss der Eiweisskörper nachgewiesen wurden, so findet man, dass unter den stickstoffhaltigen das Indol und Skatol, unter den stickstofffreien Säuren aber die Zimmtsäure, respective ihr Aldehyd, die Phenylpropionsäure und die Phenylessigsäure, ferner Hydroparacumarsäure, Paraoxyphenylessigsäure und Paraoxybenzoësäure, sowie endlich das Phenol und Parakresol gefunden wurden.

Was die stickstoffhaltigen aromatischen Produkte anbelangt, so wissen wir, dass es zuerst Nencki war, der nach 4 — 6tägiger Eiweissverdauung das Auftreten von Indol beobachtete und dasselbe identisch mit jenem Körper fand, der früher von Baeyer dargestellt wurde; später beobachtete Brieger, dass bei der protrahirten Fäulniss der Eiweisskörper sowohl, als auch unter den flüchtigen Bestandtheilen des Darminhaltes ein stickstoffhaltiger Körper auftritt, der, verschieden vom Indol, von ihm mit den Namen Skatol bezeichnet wurde.

Die Thatsache, dass es Baeyer [1]) gelungen ist, durch Schmelzen von Nitrozimmtsäure mit Kalihydrat und Eisenfeile, Indol synthetisch darzustellen, sowie dass dieser Körper auch dann gebildet wird, wenn man bestimmte Abkömmlinge des Anilins einer geeigneten Behandlung unterwirft, so deuten diese Synthesen ohne Zweifel darauf hin, dass der Stickstoff im Indol direct an den Benzolkern gelagert aufzufassen ist.

Aus den Untersuchungen von Kühne wissen wir, dass die Eiweisskörper beim Schmelzen mit Kalihydrat einen flüchtigen, krystallinischen Körper liefern, welcher die Indolreactionen gab, den Engler und Jeneke mit dem Namen Pseudoindol bezeichneten, der jedoch von Nencki bald als ein Gemenge von Indol und Skatol erkannt wurde.

Die Versuche deuten darauf hin, dass in dem Eiweissmoleküle aromatische Amidoverbindungen enthalten sein müssen, welche bei der genannten Behandlung Indol und Skatol liefern. Dieser Körper kann kein anderer als das Tyrosin sein, und man wird diese beiden Körper auch bei geeignetem Schmelzen des Tyrosins mit Kalihydrat erhalten können.

Barth, der das Tyrosin zuerst als Aethylamidoparaoxybenzoësäure betrachtete, verliess bald diese Ansicht, da von Hüfner nachgewiesen wurde, dass das Tyrosin bei der Behandlung mit conc. Jodwasserstoffsäure kein Aethylammonium, sondern einfach Jodammonium liefert, neben Phlorol und Kohlensäure. Hüfner betrachtete daher das Tyrosin als Amidophloretinsäure.

---

[1]) Diese Berichte II, 679.

Barth verwirft, durch die Resultate Hüfner's überzeugt, ebenso die von ihm, als die von Hüfner aufgestellte Formel des Tyrosins und meint, dasselbe sei Oxyphenylamidopropionsäure.

Beilstein und Kuhlberg [1]) adoptiren die von Barth aufgestellte Tyrosinformel, und versprachen die Synthese desselben aus dem von Glaser [2]) aus der Zimmtsäure durch Einwirkung von unterchloriger Säure entstandenem Additionsprodukt, als Ausgangsmaterial, zu versuchen.

Hierauf versuchte A. Ladenburg [3]) die Synthese des Tyrosins durch Einwirkung gleicher Moleküle Paramidobenzoësäure und Aethylenoxyd zu bewerkstelligen und betrachtete das Tyrosin als Aethylenoxyparamidobenzoësäure.

Barth [4]) sagt, gestützt auf die Resultate seiner Versuche, die er beim Schmelzen der verschiedenen Amidosäuren mit Kalihydrat erhielt, darüber Folgendes: „Es wird dadurch nämlich keineswegs die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, sondern die Reaction verläuft entweder unter Substitution von Hydroxyl statt Amid oder unter weitergehender Zersetzung, wobei braune, grösstentheils nicht krystallisirende Produkte erhalten werden. Verfasser hat diese Versuche mit Amidobenzoësäure, Amidoparaoxybenzoësäure, Amidosalicylsäure und Amidophenylpropionsäure angestellt. Die erstgenannte Amidosäure liefert dabei wenig Oxybenzoësäure neben viel einer unkrystallisirbaren, schmierigen Masse, aber keine Benzoësäure. Die zweite und dritte scheinen überhaupt grösstentheils flüchtige Produkte zu geben, allerdings neben Spuren von Paraoxybenzoesäure resp. Salicylsäure und einer kleinen Menge durch Blei fällbarer Substanz. Die Amidohydrozimmtsäure giebt dagegen neben Essigsäure eine sehr reichliche Menge von Paraoxybenzoësäure fast ohne andere Nebenprodukte. Es scheint daher, als ob eine kohlenstoffhaltige Seitenkette, welche beim Schmelzen in Carboxyl verwandelt wird, auch die Ersetzung von Amid durch Hydroxyl begünstige."

Ferner: „Reines Tyrosin liefert aber fast ganz genau die theoretische Menge Paraoxybenzoësäure, welche die Gleichung verlangt."

Der wesentliche Unterschied in den von Barth und Hüfner aufgestellten Tyrosinformeln besteht darin, dass, während der erstere die Amidogruppe als in der Seitenkette vorhanden, letzterer als an den Benzolkern gelagert betrachtet.

Barth verschmolz zu dem Zwecke auch die von Schmitt und Nasse (Centrb. 1856, S. 346), durch Erhitzen von Tyrosin erhaltene

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 141.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 78.
[3]) Diese Berichte VI, 129.
[4]) Centralbl. 1869, S. 768.

Base mit Kalihydrat und fand neben Entwickelung von Ammoniak in der Schmelze Paraoxybenzoësäure. Barth sagt: „Eine Behandlung dieser Basis mit Oxydationsmitteln, wobei, wenn die vom Verfasser mitgetheilte Ansicht richtig ist, wahrscheinlich Paraoxybenzoësäure entstehen müsste, konnte genaueren Aufschluss über ihre Constitution geben.“ Ferner: „Dies Verhalten (der genannten Base) zeigt deutlich, dass nicht die Gruppe $NH-C_2H_5$, sondern $C_2H_4NH_2$ Wasserstoff im Benzolkerne substituirt.“ „Aus den früheren Auseinandersetzungen ist ferner ersichtlich, dass das Tyrosin ebenso gut von der Hydroparacumarsäure, als von der Phloretinsäure durch Substitution von Amid in der Seitenkette abgeleitet werden kann.“

Wie aus den soeben mitgetheilten Resultaten Barth's ersichtlich, geben die Amidosäuren und, was uns speciell interessirt, die Amidohydrozimmtsäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in die entsprechen Oxysäuren über, hierbei wird also die an den Benzolkern gelagerte Amidogruppe in Hydroxyl umgewandelt.

Barth's Versuche mit schmelzendem Kali beweisen somit, dass dabei sowohl die an den Benzolkern gelagerte, oder aber in einer Seitenkette vorhandene Amidogruppe unter Entwicklung von Ammoniak abgespalten oder durch Hydroxyl substituirt wird.

Das Auftreten des Indols und Skatols bei der Fäulniss der Eiweisskörper, sowie der Umstand, dass die dabei gefundenen stickstofffreien, aromatischen Säuren theilweise der Parareihe angehören, zwingen uns zu der Annahme, dass das aus dem Eiweissmoleküle abgespaltenes Tyrosin als ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Paraverbindungen zu betrachten ist, und zwar als Gemenge der zwei möglichen Amidophenylmilchsäuren:

1) $NH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CHOH \cdots COOH$

oder

2) $NH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CHOH \cdots CH_2 \cdots COOH.$

Da das Indol nach seinen Synthesen zu schliessen der Orthoreihe oder, wie Kuhlberg und Beilstein[1]) beobachtet, dass die von ihnen dargestellte Metanitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali und Eisenfeile mit Leichtigkeit Indol liefert und von ihnen als der Metareihe angehörig bezeichnet wird, so kann man sich vorstellen, dass die Ortho- oder Metaverbindung der im Tyrosin enthaltenen Amidophenylmilchsäure bei der Fäulniss ein Molekül Wasser verliert und hierdurch in Ortho- resp. Metaamidozimmtsäure übergeht.

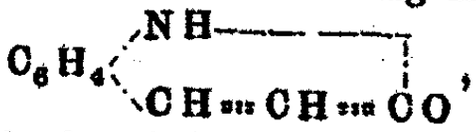
$$NH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CH.OH \cdots COOH - H_2O$$
$$= NH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH = CH \cdots COOH.$$

Die Orthoverbindung, als leichter veränderlich, geht entweder in ihr inneres Anhydrid, das Carbostyril über, welches sich nach

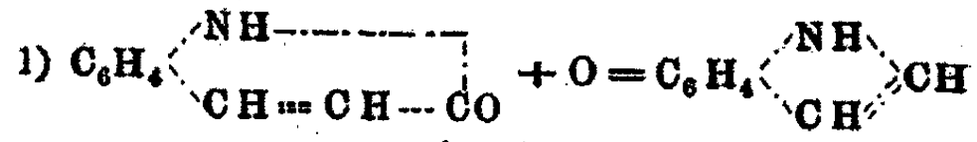
[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 141.

Baeyer[1]) von dem Oxindol dadurch unterscheidet, „dass es ebenso wie Cumarin nicht spontan aus der zugehörigen Säure entsteht, sondern nur unter gewissen Bedingungen.“

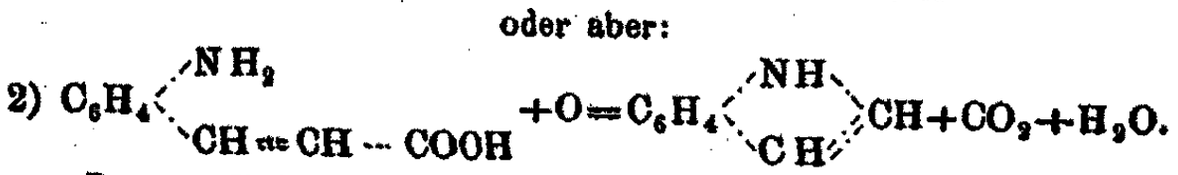
Sei es nun, dass aus der Orthoverbindung das Carbostyril,



entsteht und daraus durch Aufnahme von Sauerstoff die CO-Gruppe als Kohlensäure wegoxydirt wird, oder aber wie bei der Synthese des Indols aus der Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kalilauge und Eisenfeile unter Verlust von Kohlensäure und Wasser das Indol gebildet wird, so kann man sich den Verlauf der Reaction in folgender Weise darstellen:

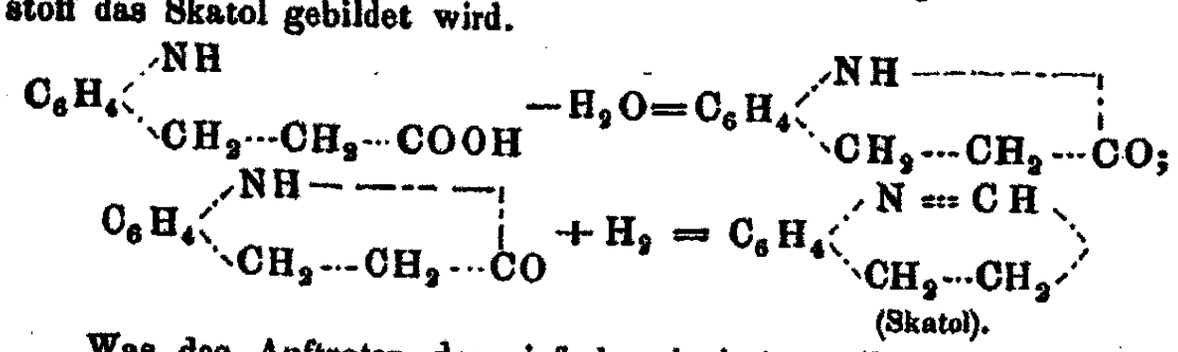


oder aber:



Das von Brieger[2]) entdeckte Skatol, welchem nach den Dampfdichtbestimmungen die empirische Formel C_9H_9N zukommt, könnte aus der viel beständigeren Para- oder Metaverbindung der Amidophenylmilchsäure auf die Weise abgeleitet werden, dass dieselbe zunächst in die entsprechende Amidozimmtsäure übergeht, welche durch den nascirenden Wasserstoff in eine Amidophenylpropionsäure umgewandelt wird.

Aus dieser Säure entsteht zunächst durch Austritt von Wasser ein Hydrocarbostyril, aus welchem durch Einwirkung von Wasserstoff das Skatol gebildet wird.



(Skatol).

Was das Auftreten der einfach substituirten Benzolderivate bei der Fäulniss der Eiweisskörper anbelangt, so entstehen dieselben aus der leichter veränderlichen Orthoamidophenylmilchsäure auf die Weise, dass die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird.

Was das Auftreten der Hydroparacumarsäure, sowie der Paraoxyphenylessigsäure u. s. w. anlangt, so verdanken dieselben ihre Ent-

---

[1]) Diese Berichte XII, 460.
[2]) Diese Berichte XII, 1985.

stehung derjenigen Modification der im Tyrosin enthaltenden Amidophenylmilchsäure, welche der Parareihe angehört, aus welcher wahrscheinlich auch das Skatol gebildet wird. Die Umwandlung der Amidogruppe bei der Paraverbindung in Hydroxyl geschieht durch den nascirenden Sauerstoff, und sie geht in der Weise vor sich, wie wir es bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidoverbindungen zu beobachten pflegen. Zu Gunsten dieser Auffassung scheint auch die Thatsache zu reden, dass, wie Kühne[1]) nachgewiesen, bei der Eiweisspankreasverdauung Nitrile in nicht unerheblicher Menge gebildet werden.

Aus der Paramidophenylmilchsäure entsteht zunächst die Paraoxyphenylmilchsäure, aus welcher dann ebenso, wie für die Ortho- und Metaverbindungen angegeben, die Paraoxyzimmtsäure (Paracumarsäure), aus welcher durch Aufnahme von Wasserstoff die Hydroparacumarsäure, aus dieser wieder durch Oxydation die Paraoxyessigsäure und aus letzterer wieder zum Theil durch Oxydation die Paraoxybenzoësäure, zum Theil aber unter Verlust von Kohlensäure das Parakresol und Phenol entstehen.

I. $NH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CH.OH \cdots COOH + NO.OH$
$= OH - C_6H_4 - CH_2 \cdots CH.OH \cdots COOH + H_2O + N_2.$

II. $OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CH.OH \cdots COOH - H_2O$

Paraoxymilchsäure.

$= OH \cdots C_6H_4 \cdots CH{=}CH \cdots COOH.$

Paracumarsäure.

III. $OH \cdots C_6H_4 \cdots CH{=}CH \cdots COOH + H_2$
$= OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH.$

Hydroparacumarsäure.

IV. $OH \cdots C_6H_4 - CH_2 \cdots CH_2 - COOH + O_3$
$= OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 - COOH + CO_2 + H_2O.$

Paraoxyphenylessigsäure.

V. $OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots COOH + O_3$
$= OH \cdots C_6H_4 \cdots COOH + CO_2 + H_2O.$

Paraoxybenzoësäure.

Die Paraoxyphenylessigsäure geht zum Theil in Paraoxybenzoësäure, zum Theil aber in Parakresol über.

VI. $OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots COOH = OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 + CO_2,$

Parakresol.

welches durch Oxydation einerseits in Paraoxybenzoësäure, andererseits in Phenol umgewandelt werden kann.

VII. $OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 + O_3 = OH \cdots C_6H_4 \cdots COOH + H_2O$

und

VIII. $OH \cdots C_6H_4 \cdots CH_3 + O_3 = C_6H_5OH + CO_2 + H_2O.$

---

[1]) Diese Berichte VIII, 206.

Um die chemische Constitution des Tyrosins zu ergründen, habe ich die Barth'schen Schmelzversuche in Angriff genommen, ferner wird es nothwendig sein, durch gemässigte Oxydation oder auf anderem Wege die Mengenverhältnisse der gebildeten Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte festzustellen, und von den Phenylmilchsäuren aus zur Synthese des Tyrosins und des Skatols zu schreiten. Indem ich mir die obgenannten auf die Synthese des Tyrosins und Skatols hinzielenden Arbeiten vorbehalte, werde ich seiner Zeit von den Resultaten derselben der Gesellschaft Bericht erstatten.

Pathochemisches Laboratorium der Universität Klausenburg, am 10. Februar 1880.

Nachschrift. Die mit der gestrigen Post erhaltene No. 2 dieser Berichte, in welcher die HH. Ad. Baeyer und O. J. Jackson „über die Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols" berichten, konnte ich bei meiner Abhandlung leider nicht mehr in Betracht nehmen.

---

92. Br. Pawlewski: Ueber die Geschwindigkeit der Reactionen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die HH. Boguski und Kajander[1]) schliessen aus ihren Experimenten über die Geschwindigkeit der Reactionen von Salzsäure, Bromwasserstoff und Salpetersäure auf karrarischem Marmor, dass die Geschwindigkeit umgekehrt proportional den Molekulargewichten genannter Säuren ist. Ich veränderte die Methode ihrer Versuche insofern, als ich anstatt des Marmors und einer Reihe von Säuren nur eine Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) von bekannter Concentration und frisch dargestelltes, gefälltes, reines Barium-, Strontium- oder Calciumcarbonat nahm. Gleiche Theile (0.5 bis 2 g) dieser Carbonate wurden mit dem gleichen Wasservolum gemischt, der Einwirkung gleicher Volume der Säuren unterworfen, und die Dauer der Kohlensäureentwickelung notirt. Nach dieser Methode erhielt ich Zahlen, welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Diese allerdings noch wenig zahlreichen und nicht gut übereinstimmenden Daten zeigen jedoch, dass hier wirklich eine Regelmässigkeit vorliegt, welche aber nicht der Art ist, wie die HH. Boguski und Kajander glauben. Diese Zahlen zeigen vielmehr, dass die Geschwindigkeit der Reactionen umgekehrt propor-

---

[1]) Diese Berichte X, 84.

Verhältniss der Atomgewichte	$\frac{Ba}{Ca} = 3.42$	$\frac{Ba}{Sr} = 2.18$	$\frac{Sr}{Ca} = 1.56$
Verhältnisse der Geschwindigkeiten der Reactionen	2.86	1.66	1.80
	3.00	1.80	1.54
	3.02	1.85	1.59
	3.00	2.77	
	3.00	2.00	
	3.33	2.16	
Verhältniss der Molekulargewichte	$\frac{CO_3 Ba}{CO_3 Ca} = 1.97$	$\frac{CO_3 Ba}{CO_3 Sr} = 1.33$	$\frac{CO_3 Sr}{CO_3 Ca} = 1.47$

tional nicht zu Molekulargewichten, sondern zu den Atomgewichten der Metalle der angewendeten Carbonate ist, was leicht aus den erhaltenen Daten und den Verhältnissen der Molekulargewichte genannter Carbonate ersichtlich ist.

Warschau, im Februar 1880.

---

93. C. Scheibler: Vorkommen des Vanillins in gewissen Rübenrohzuckern.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Februar vom Verfasser.)

Während meiner Stellung als Chemiker an der Pommerschen Provinzial-Zuckersiederei zu Stettin hatte ich oftmals Gelegenheit, Proben von Rübenrohzuckern zu untersuchen, die in auffallendem Grade den charakteristischen Geruch der Vanille besassen, wie er bekanntlich an Colonialzuckern sehr häufig wahrgenommen wird. Namentlich beobachtete ich diesen Geruch an Zuckern aus Macerationsfabriken und zwar meistens an solchen, die entweder neutral, oder sogar schwach sauer, seltener an solchen, die stark alkalisch reagirten. Des Oefteren erhielt ich solche Zucker aus der Zuckerfabrik Mescherin, und war mir in denselben während der letzten Jahre meines Aufenthalts in Stettin (1864 und 1865) ein Material geboten, aus dem ich hoffen durfte, den Riechstoff, dessen Identität mit dem der Vanille ich immer vermuthete, in solcher Menge zu extrahiren, dass an eine nähere Untersuchung gedacht werden konnte. Zu dem Behufe habe ich nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren nach und nach grosse Mengen von Rohzucker (gegen 2 Centner) im Laboratorium extrahiren lassen und solchergestalt ein sehr stark nach Vanille rie-

chendes Rohextrakt erhalten, dessen nähere Untersuchung jedoch theils wegen meiner Uebersiedelung nach Berlin, theils deshalb ausgesetzt blieb, weil ich wünschte vorher Vanillin aus Vanille selbst als Vergleichungsobjekt darzustellen Die Verfolgung dieses Gegenstandes unterblieb dann und ich begnügte mich damit in meinen Vorlesungen das Rohextrakt vorzuzeigen und auf die Wahrscheinlichkeit der Identität dieses Riechstoffs mit dem Vanillin hinzuweisen.

Erst im April vorigen Jahres wurde ich durch eine freundliche Zuschrift des Hrn. Professor Dr. Rudolf von Wagner in Würzburg, in welcher derselbe auf von ihm ebenfalls beobachtete, nach Vanille riechende Rübenzucker aufmerksam machte, veranlasst, die unterbrochene Untersuchung wieder aufzunehmen. Diese Untersuchung war durch die uns inzwischen aus den schönen Arbeiten von Tiemann und Haarmann [1]) gewordene, genauere Kenntniss des Vanillins wesentlich erleichtert. Bevor ich jedoch wagte, das erwähnte, mühselig gewonnene Rohzuckerextrakt in Angriff zu nehmen, war ich bemüht, die durch Tiemann und Haarmann ermittelten Thatsachen als Fingerzeige zu benutzen, um diejenige Muttersubstanz kennen zu lernen, aus welcher der Riechstoff offenbar durch Spaltung hervorgeht. Ich vermuthete diese Muttersubstanz (Coniferin?) namentlich in dem Mark der Rüben, weil grade die aus Macerationsfabriken, also aus der Verarbeitung sehr pülpereicher Säfte hervorgehenden Zucker den Geruch nach Vanillin zeigten. Allein alle meine dahin zielenden Versuche ergaben negative Resultate. Erst in den letzten Wochen machte ich eine Beobachtung, die Erfolge zu geben verspricht, und die mich veranlasst, das bisher Erreichte bekannt zu machen.

In der Hoffnung nämlich, die höchst interessante, von Hrn. von Lippmann gemachte Entdeckung der Tricarballylsäure in den Inkrustationen der Verdampfapparate [2]) durch den directen Nachweis dieser Säure in den Säften selbst zu vervollständigen, schüttelte ich eine grössere Menge von vorher mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuertem und filtrirten Rübensaft wiederholt mit Aether aus [3]), und destillirte die getrennte ätherische Lösung ab. Es hinterblieb hierbei eine winzige Menge eines schwach gelblich gefärbten Extrakts, das ich zuletzt auf einem Uhrglase verdunsten liess. Hierbei trübte sich die in der Wärme klare Extraktlösung bald durch Ausscheidung

---

[1]) Diese Berichte VII, 608.

[2]) Diese Berichte XI, 707; Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie Bd. III, 175.

[3]) Beim Durchschütteln von angesäuertem Rübensaft mit Aether scheidet sich der letztere nur sehr schwer oder gar nicht ab. Erst wenn man das Gefäss mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung setzt und die Luft über dem Aether verdünnt, verlieren sich die Schaumblasen und der Aether setzt sich zum Theil klar ab. In der untern Aetherschicht befindet sich dann aber eine Aethersaftemulsion, welche das Ansehen einer Gallerte hat, und die es verhindert, allen Aether zu trennen.

eines flockigen Gerinsels; irgend welche Anzeichen von Krystallisation waren aber nicht wahrzunehmen. Dagegen zeigte der Rückstand nach längerem Stehen an der Luft einen deutlich ausgesprochenen Vanillegeruch.

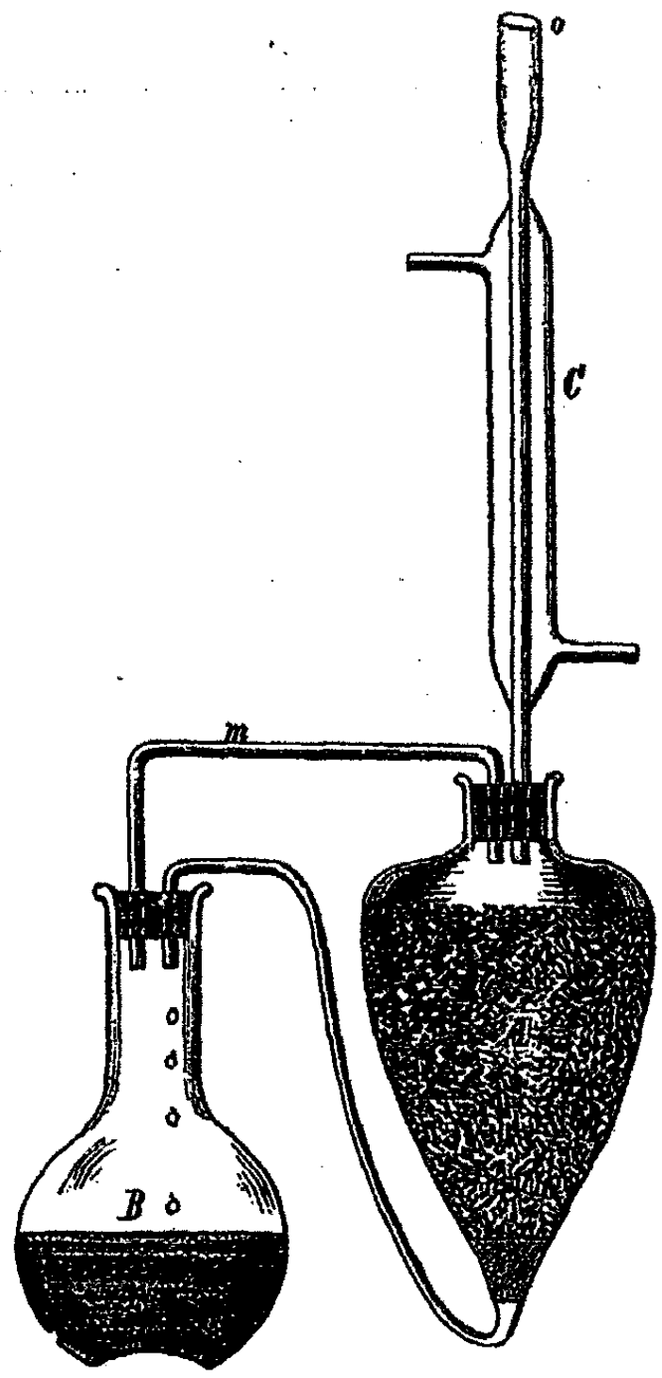
Dieser Versuch scheint anzudeuten, dass die Muttersubstanz für das Rübenvanillin nicht in dem unlöslichen Rübenmark, sondern unter den löslichen Nichtzuckerbestandtheilen des Saftes zu suchen ist, was weiteren Forschungen zu entscheiden überlassen werden muss.

Das oben erwähnte, vor nunmehr 15 Jahren zu Stettin gesammelte Extrakt, dessen Untersuchung ich mich jetzt zuwandte, betrug seiner Menge nach 3.8 g. Es war in einem mit gut schliessenden, weiten Glasstöpsel versehenen Pulverglase aufbewahrt und sein Geruch hatte sich im Laufe der Jahre eher verstärkt als abgenommen. Er stellt eine salbenartige, halbfeste, mit krystallinischen Blättchen durchsetzte Masse dar, welche fett- oder ölhaltig zu sein scheint, offenbar in Folge der Aufwendung von Butter oder Fett beim Einkochen der Füllmasse in den Verdampfapparaten.

Dieses Extrakt war mit Hülfe des in umstehendem Holzschnitte abgebildeten Apparats wie folgt gewonnen worden: Das Gefäss *A* (entnommen dem bekannten Schlämmapparat) wurde, nachdem dessen untere Spitze lose mit Baumwolle verstopft war, mit dem zu extrahirenden, vorher zerriebenen Zucker angefüllt; es fasste in jeder Beschickung etwa 3 Pfund Zucker. Die Ablaufspitze dieses Schlämmtrichters führte in den Kolben *B*; seine Einfüllöffnung war mit einem Pfropfen versehen, der einen Rückflusskühler trug. Der obere Theil des Kolbens *B* stand mit dem oberen Theil des Gefässes *A* durch ein Rohr *m* in Verbindung. Der Kolben *B* befand sich auf einem Wasserbade.

Nachdem der mit Zucker beschickte Apparat zusammengefügt, wurde durch die obere Oeffnung *o* des Kühlers so viel Aether eingegossen, bis ein Theil desselben durch die Ablaufspitze des Schlämmtrichters in den Kolben *B* übergetreten war. Alsdann wurde das Wasserbad erwärmt und dessen Temperatur so regulirt, dass der Aether im mässigen Sieden blieb. Die Aetherdämpfe strömten durch *m* in den Kühler, um von dort als wiederverdichteter Aether auf den Zucker zurückzutropfen. In Folge dessen floss constant so viel mit gelösten Stoffen beladener Aether aus der Spitze des Schlämmtrichters in den Kolben *B* ab, als Aether aus diesem verdampfte. Nachdem in dieser Weise der Aether wiederholt seinen Weg durch den Zucker genommen hatte, liess man erkalten, um den Apparat auseinander zu nehmen und *A* mit frischem Zucker zu beschicken. Vorher wurde dabei der zuletzt in *A* verbliebene Aether abgelassen, und zum Auffüllen auf die neue Zuckermenge verwendet. In dieser Weise konnten an einem Tage leicht 15 bis 20 Pfund Zucker extrahirt werden. Nach

jedem Tage wurde der in *B* verbleibende Auszug in einen andern Kolben übergeführt, der Aether abdestillirt und so nach und nach in diesem besonderen Kolben die Rückstände der Einzelextrakte vereinigt



gesammelt. Nach Beendigung der ganzen Operationsreihe wurde dann der Gesammtinhalt des letzteren Kolbens nochmals in einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge Aether aufgenommen, und eine nicht unbedeutende Menge einer schmierigen Substanz abfiltrirt. Der öligdicke Rückstand der beim Abdestilliren dieses Filtrats verblieb, bildete das oben erwähnte, zur Untersuchung vorliegende Extrakt. Im Laufe der Jahre hatte es sich bemerklich verdickt (durch Oxydation der Fette?) unter Entstehung zahlreich eingebetteter Kryställchen.

Indem ich nun bei Wiederaufnahme der Untersuchung dieses Extrakt nochmals in Aether löste und die Lösung in einem hohen Becher-

gläschen der langsamen Verdunstung an der Luft überliess, fanden sich am andern Tage auf dem Boden einige hübsche, grössere und ziemlich reine Krystalle, während die Hauptmasse in blumenkohlartig-schmierigen Efflorescenzen an den Wänden des Becherglases in die Höhe gestiegen war, in welcher sich die Hauptmenge der öligschmierigen Unreinigkeiten befanden. Die Krystalle wurden mit der Pincette herausgenommen und das Verfahren nochmals wiederholt, wobei neuerdings ein paar Kryställchen gewonnen wurden. Der Versuch, eine dritte Krystallisation zu erzielen, war erfolglos.

Die gesammelten Krystallmengen waren zu gering, um an eine Elementaranalyse derselben denken zu können. Ich musste mich daher anderer Hülfsmittel bedienen, um den Nachweis der Identität dieser Krystalle mit dem Vanillin zu führen. Zunächst war der starke charakteristische Vanillingeruch derselben von dem einer zu Vergleichen aus der Fabrik von Haarmann und Reimer in Holzminden a. W. bezogenen Probe reinen Vanillins aus Coniferin durchaus nicht zu unterscheiden. Eines der reinen, aber noch gelblich gefärbten Kryställchen des Riechstoffs aus Rohzucker schmolz in einem feinen Glasröhrchen bei + 79° C. (uncorr.), während unter gleichen Umständen das Vanillin aus Coniferin von Haarmann und Reimer bei + 81° C. schmolz. Zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, schmolz der riechende Körper des Rohzuckers zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten langsam zu einer von einem Punkte ausgehenden, strahlig in Nadeln (wawellitartig) krystallisirenden Masse erstarrte. In völlig gleicher Weise verhielt sich das Vanillin von Haarmann und Reimer. Bei stärkerem Erhitzen zwischen den Uhrgläsern sublimirte der Riechstoff des Rohzuckers und verdichtete sich am oberen Uhrglase zu einem Beschlag von Oeltröpfchen, der beim Erkalten allmählich zu strahlenförmigen, farblosen, nur hier und da sehr schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln (Eisblumen ähnlich) erstarrte, während die Unreinigkeiten auf dem untern Uhrglase zurückblieben. Dieselben Erscheinungen beim Sublimiren zeigte das Vanillin von Haarmann und Reimer. Eine Schmelzpunktbestimmung, ausgeführt mit dem nunmehr sublimirten, reinen Riechstoff des Rohrzuckers ergab nun ebenfalls 81° C. (uncorr.), wie das Vanillin von Haarmann und Reimer.

Dieses Gesammtverhalten des aus Rohzucker extrahirten Körpers, sowie sein unverkennbarer Geruch, charakterisiren denselben unzweifelhaft als Vanillin, $C_8H_8O_3$, so dass jetzt nur noch diejenige Substanz der Rüben, aus welcher dieses interessante Spaltungsprodukt hervorgeht, zu isoliren bleibt, was zweifellos auch gelingen wird.

Augenblicklich bin ich übrigens damit beschäftigt, das Vanillin des Restes des unreinen Extraktes durch Ueberführung in die Ver-

bindung mit saurem, schwefligsaurem Natron zu reinigen [1]), in der Hoffnung, noch so viel reines Vanillin zu gewinnen, um eine Elementaranalyse ausführen zu können, worüber ich dann berichten werde.

---

94. K. Preis und B. Rayman: Ueber einige dichromsaure Salze.

[Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der k. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 20. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Ueber chromsaure und dichromsaure Salze“ hat Hr. L. Schulerud (Journal f. prakt. Chem. N. F. 19, 36) Resultate veröffentlicht, welche theilweise den früheren Angaben anderer Chemiker (Bahr, Zettnow) widersprechen, und wurden wir dadurch veranlasst, gestützt auf eigene frühere Beobachtungen, die einschlägigen Versuche zu wiederholen, deren Resultate den Gegenstand vorliegender Mittheilung bilden.

Dichromsaures Barium.

Nach Bahr [2]) bildete sich sowohl beim Auflösen von Bariumchromat in Chromsäure, als auch bei einer theilweisen Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure dichromsaures Barium, $BaO . 2CrO_3 + 2H_2O$. Dasselbe Salz erhielt Zettnow [3]) beim Lösen von Bariumchromat in kochender Chromsäurelösung.

Behandelt man frisch gefälltes chromsaures Barium mit einer concentrirten, überschüssigen Chromsäurelösung, so verwandelt sich dasselbe allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher jedoch beim Erwärmen, in ein schweres, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Am besten verfährt man auf die Weise, dass in das frisch gefällte und ausgewaschene, also von Wasser durchtränkte chromsaure Barium feste Chromsäure [4]) eingetragen wird. Das Krystallpulver wurde vorerst durch Absaugen von dem grössten Theil der Mutterlauge befreit und sodann auf einer grösseren Thonplatte getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $BaCr_2O_7$
CrO_3	57.71		56.65
BaO	42.50	42.69	43.35
			100.00.

---

[1]) Nach der von Tiemann und Haarmann in diesen Berichten VIII, 1117 beschriebenen Methode.

[2]) Oefors. af k. So. Vet. Akad. förh. 1852, 156. Jhrsb. 1853, 858.

[3]) Pogg. Ann. 145, 167. Jhrsb. 1872, 250.

[4]) Zu diesen Versuchen wurde ausschliesslich nach Bunsen's Angabe mit Salpetersäure gewaschene und sodann getrocknete Chromsäure angewendet.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet für die Analyse angewendet, nachdem durch einen früheren Versuch festgestellt war, dass dieselbe wasserfrei sei. Bei einer speciellen Bestimmung eines Präparates wurden nur 0.8 pCt. Wasser, aus der noch anhaftenden Mutterlauge stammend, nachgewiesen. Letzterer Umstand macht auch den gefundenen geringen Ueberschuss an Chromsäure erklärlich.

Das Bariumdichromat, $BaCr_2O_7$, bildet ein braungelb gefärbtes Pulver, welches aus lauter feinen Nädelchen besteht. Mit Wasser übergossen, setzt sich dasselbe unter Beibehaltung der Form rasch in gewöhnliches, hellgelbes, monochromsaures Barium um. Diese leichte Zersetzbarkeit mit Wasser ist die Ursache, warum sich beim Fällen von Barytlösungen mit Kaliumdichromat nur monobromsaures Salz bildet, und mag die Anwendung allzu verdünnter oder wenig concentrirter Chromsäurelösungen bei der versuchten Darstellung des dichromsauren Bariums das Misslingen der Schulerud'schen Versuche verschuldet haben.

Die von dem wasserfreien dichromsauren Barium getrennte Mutterlauge schied nach wochenlangem Stehen in einem offenen Gefässe tafelförmige, braungelb gefärbte Krystalle eines Salzes ab, welches nach der Analyse sich als identisch mit der von Babr und Zettnow beschriebenen Verbindung erwies:

	Gefunden	Berechnet $BaCr_2O_7 + 2H_2O$
CrO_3	52.43	51.46
BaO	37.56	39.30
H_2O	10.21	9.24
		100.00.

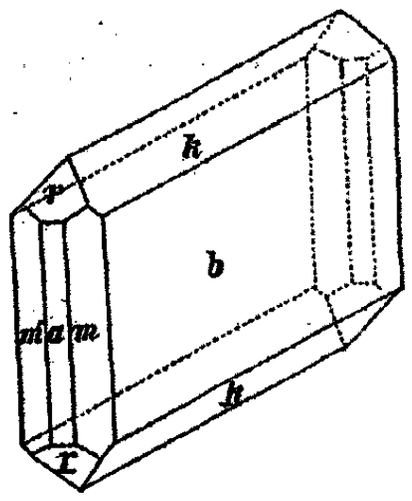
Die nach dem Auskrystallisiren dieses Salzes erübrigte Mutterlauge enthielt auf 2.057 g Wasser und 3.397 g Chromsäure noch 0.034 g $BaCr_2O_7$ (aus dem gefundenen Beryt bestimmt). Diese Lösung trübte sich auch bei starkem Verdünnen mit Wasser nicht, und können deshalb bei Anwesenheit freier Chromsäure auch in sehr verdünnten Lösungen geringe Mengen dichromsauren Bariums gelöst bleiben. Berechnet man aus dem Plus des gefundenen Wassers die Menge der anhaftenden Mutterlauge und bringt die entsprechenden Chromsäure- und Bariummengen in Abzug, so erhält man:

CrO_3	51.89
BaO	38.95
H_2O	9.15,

welche Zahlen mit den für die angegebene Formel berechneten ziemlich übereinstimmen.

Die Krystalle dieses Bariumsalzes sind zwar für Messungen nicht besonders geeignet, indem die Flächen gekrümmt und eine Unzahl von kleineren Individuen mit dem Hauptindividuum in nicht paralleler

Stellung verwachsen sind; dennoch gelang es Hrn. Vrba durch approximative Messungen die Form annähernd zu bestimmen:



Krystallsystem rhombisch

$\breve{a} : \bar{b} : c' = 0.5838 : 1 : 1293$

Beobachtete Formen:

$a = (100) = \infty P \breve{\infty}$
$b = (010) = \infty P \bar{\infty}$
$m = (110) = \infty P$
$k = (011) = P \breve{\infty}$
$r = (102) = \frac{1}{2} P \bar{\infty}$

Die Kryställchen sind nach b tafelförmig, b ist stets gekrümmt und glänzend, k eben und glänzend, m und a treten nur als schmale Façetten auf und sind matt, desgleichen ist r stets sehr klein und nur schwach spiegelnd.

Es wurden die Winkel der Flächennormalen bestimmt:

		Gemessen (Mittel)	Berechnet
m (110)	: m' ($1\bar{1}0$)	60° 28′	60° 33′
m (110)	: b (010)	59° 43′	—
k (011)	: k' ($0\bar{1}1$)	96° 57′	—
r (102)	: r' ($\bar{1}02$)	88° 50′	88° 6′

Auch dies wasserhaltige dichlorsaure Barium zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von einfach chromsaurem Salz. Darnach lassen sich durch Einwirkung von concentrirter Chromsäurelösung auf Bariumchromat zwei dichromsaure krystallisirte Salze darstellen,

$$BaCr_2O_7 \quad \text{und} \quad BaCr_2O_7 + 2H_2O,$$

und ist durch die hier mitgetheilten Beobachtungen auch die von Bahr und Zettnow angegebene, von Schulerud jedoch in Abrede gestellte Löslichkeit des Bariumchromats in Chlorsäure nachgewiesen.

Dichlorsaures Strontium, $SrCr_2O_7 + 3H_2O$,

wurde gleichfalls von Bahr dargestellt und beschrieben. Eine Lösung des Strontiumchromats inconcentrirter Chromsäure lieferte uns beim Abdampfen über Schwefelsäure in Wasser leicht lösliche, dunkelrothe Krystalle.

	Gefunden	Berechnet für $SrCr_2O_7 + H_2O$
CrO_3	56.26	56.28
SrO	28.03	28.73
H_2O	14.69	14.99

Das Salz ist identisch mit dem von Bahr beschriebenen.

Einmal wurden bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Chromsäure beim Verdunsten grosse, granatrothe, äusserst zerfliessliche Krystalle eines Strontiumtrichromats erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $SrCr_3O_{10} + 3H_2O$
CrO_3	65.21	65.89
SrO	22.43	22.42
H_2O	—	11.69

Dichromsaures Blei.

Bei Einwirkung concentrirter Chromsäurelösung verwandelt sich das Bleichromat allmählig schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in ein aus Nädelchen bestehendes, krystallinisches Pulver von dichromsaurem Blei. Am raschesten bildet sich diese Verbindung beim Kochen von Bleichromat mit einer concentrirten Chromsäurelösung, dabei löst sich ein Theil des gebildeten Dichromats aus und scheidet sich beim Erkalten der abgegossenen, heissen Flüssigkeit in Form feiner Nadeln ab.

Das Dichromat bildet ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver, welches sich mit Wasser unter Bildung von Bleichromat zersetzt.

	Gefunden	Berechnet für $PbCr_2O_7$
CrO_3	48.40	47.35
PbO	51.55	52.65
$[H_2O$	0.86]	—

Der gefundene Wassergehalt rührt von noch anhaftenden Mutterlaugen her.

Ausser diesem wasserfreien Bichromat erhielten wir einmal beim Behandeln desselben mit einigermassen verdünnter Mutterlauge wasserhaltiges dichromsaures Blei, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $PbCr_2O_7 + 2H_2O$ entsprach.

	Gefunden	Berechnet	Nach Abschlag der analysirten Mutterlauge
CrO_3	46.90	44.30	46.11
PbO	46.16	47.95	46.14
H_2O	8.35	7.74	7.74

Durch diese Versuche sind die von Schulerud über die Bildungsfähigkeit von dichromsauren Salzen zweiwerthiger Metalle und Löslichkeit des monochromsauren Bariums in Chromsäure gemachten Angaben widerlegt und die von Bahr und Zettnow angeführten Beobachtungen bestätigt worden.

Prag, Laboratorium der k. k. böhm. technischen Hochschule.

95. B. Rayman u. K. Preis: Ueber die Einwirkung von Jod auf aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten.

[Aus den Sitzungsberichten der K. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.]
(Eingegangen am 20. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschlusse an unsere erste diesbezügliche Abhandlung[1]), in welcher die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl bei höheren Temperaturen näher erörtert wurde, lassen wir nun eine Reihe weiterer einschlägiger Versuche folgen.

Einwirkung von Jod auf Cymol. Terpentinöl liefert bei längerem Erhitzen auf 250° mit der halben Gewichtsmenge Jod eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, und wurde bezüglich der Erklärung dieser Reaction von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass im ersten Stadium der Zersetzung durch Wasserstoffentziehung Cymol entstehe, aus welchem erst synthetisch die beobachteten Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Wir legen auf diesen unseren schon in der ersten Mittheilung (l. c.) gemachten Ausspruch ein um so grösseres Gewicht, als Hr. Armstrong gelegentlich einer neueren Publikation[2]) über die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl folgende Bemerkung macht: „Bei den Versuchen von Preis und Rayman wurde das Terpentinöl mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren während 12—14 Stunden auf 230—250° erhitzt, und es sind wohl die von ihnen untersuchten Produkte grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich aus Cymol entstanden". Diese Stylisirung dürfte manchen Leser zu der Vermuthung verleiten, dass Herr Armstrong zuerst auf die wahrscheinliche Bildung der betreffenden Kohlenwasserstoffe aus Cymol aufmerksam gemacht hätte, während wir doch ausdrücklich in unserer ersten Mittheilung diese Erklärungsweise als die wahrscheinlichste aufgestellt und vorläufige Versuche über die Einwirkung von Jod auf Cymol mitgetheilt haben.

Eine grössere Menge der Fraction (173—178°) eines käuflichen Cymols (aus Campher) wurde in kleinen Antheilen mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren bis 12 Stunden auf etwa 250° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwichen grosse Mengen brennbarer Gase, welche vorläufig aufbewahrt wurden. Das Reactionsprodukt war flüssig.

Destillat bis 100°. Dampfdichte 3.483. Molekulargewicht 100.65 (Benzol = 78, Toluol = 92). Die Natur dieser Fraction konnte nicht festgestellt werden, da die Menge zu gering war. Als einmal zufälligerweise ein kleiner Antheil dieser Fraction in einer mit einem Kautschuckpfropfen geschlossenen Probirröhre längere Zeit dem Ein-

---

[1]) Diese Berichte XII, 219.
[2]) Ibid.

flusse des directen Sonnenlichtes ausgesetzt blieb, wurde Violettfärbung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod bemerkt und schliesslich der Kautschuckpfropfen mit Gewalt aus dem Gefässe geschleudert. (Jodmethyl?)

Destillat 107°. Dampfdichte 3.56. Molekulargewicht 102.9. Die hier beobachteten Molekulargewichte dieser ersten zwei Fractionen stimmen ziemlich mit den bei der Terpentinölreaction bestimmten überein. (Hydrüre von Toluol, Xylol?)

Destillat 136—145° mit Salpeterschwefelsäure nitrirt gab Nadeln, die bei 177° schmolzen, im kochenden Alkohol schwierig löslich waren und alle Eigenschaften des Trinitroxylols zeigten. Bei der Oxydation dieses Destillates erhielten wir Isophtalsäure und Terephtalsäure. Den Hauptbestandtheil dieser Fraction bildet mithin Meta- und Paraxylol.

Destillat 160—165°, bromirt, gab bei 217° schmelzende Nadeln, die 67.18 pCt. Brom enthielten, entsprechend $C_9H_9Br_3$ (erfordert 67.23 pCt. Brom). Ein anderer Theil des Destillates wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst, wobei sich nur geringe Mengen schwefliger Säure entwickelten. Durch fractionirte Krystallisation der Sulfamide konnte Mesitylen- und Pseudocumolsulfamid nachgewiesen werden. In Folge der wenn auch schwachen Schwefligsäureentwickelung scheinen ähnlich wie in der entsprechenden Fraction der Terpentinölreaction Hydrüre, wenn auch in geringer Menge, anwesend zu sein.

Zwischen diesem und dem nachfolgenden Destillat wurde eine Fraction aus unzersetztem Cymol vorgefunden.

Destillat 185—195°. Die Bromirung lieferte Produkte, welche zwischen 205—217° schmolzen und nicht getrennt werden konnten, und vermochten wir in Folge dessen die Natur derselben nicht endgiltig festzustellen; doch scheint nach dem Schmelzpunkt des Bromids in dieser Fraction ein Propyldimethylbenzol enthalten zu sein.

Destillat 200° gab ebenfalls keine Bromide von constantem Schmelzpunkte. Dieselben schmolzen zwischen 205—220°. Dampfdichte 5.4. Molekulargewicht 156.2 ($C_{11}H_{16} = 148$, $C_{12}H_{18} = 162$).

Destillat 210—225°. Dampfdichte 5.8. Molekulargewicht 167.8 ($C_{12}H_{18} = 162$, $C_{18}H_{20} = 176$).

Destillat 270—300° lieferte bei Behandlung mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure ganz geringe Mengen von Krystallen welche nur undeutlich den Schmelzpunkt der Benzoylbenzoësäure zeigten.

Im Allgemeinen lieferte mithin das Cymol bei Behandlung mit Jod bei höherer Temperatur dieselben Kohlenwasserstoffe wie Terpentinöl unter denselben Umständen.

Einwirkung von Jod auf Amylbenzol. Das verwendete Amylbenzol wurde nach der Friedel-Crafft'schen Methode aus Amylchlorid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt und speciell der bei 193° siedende Antheil des Reactionsproduktes benützt. Mit Jod unter denselben Verhältnissen wie in den früheren Fällen erhitzt, gab es brennbare Gase und eine Flüssigkeit, welche fractionirt destillirt wurde.

Dampfdichtebestimmungen: Destillat	Dampfdichte	Molekulargewicht	
— 60°	2.74	79.29	$C_6 H_6 = 78$
70— 84	2.79	80.81	$C_7 H_8 = 92$
100—160	3.614	104.6	$C_8 H_{10} = 106$
160—190	4.696	135.9	$C_{10}H_{14} = 134$ / $C_{11}H_{16} = 148$

Das Destillat 70—84° wurde mit Salpeter-Schwefelsäure nitrirt, wobei sich ein starker, bittermandelölähnlicher Geruch bemerkbar machte; die Nitroprodukte wurden mit Eisen und Essigsäure reducirt, nach Zusatz von Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und eine concentrirte Chlorkalklösung zugemischt. Dabei färbte sich die wässerige Lösung blauroth (Anilin), die ätherische braun (Toluidin)[1]). Es ist in dieser Fraction Benzol neben Toluol vorhanden. Die höheren Fractionen waren sehr gering, doch ist die Reaction eine ganz analoge Synthese wie jene beim Cymol.

Einwirkung von Jod auf Campher. Auch Campher liefert neben reichlichen Mengen brennbarer Gase ein flüssiges Reactionsprodukt, in welchem wiederum die bei der Zersetzung des Cymols und Terpentinöls beobachteten Kohlenwasserstoffe aufgefunden wurden. Der Siedepunkt stieg von 50 bis über 300°, bei welcher Temperatur theilweise Zersetzung eintrat. Die grössten Mengen destillirten bei 130°—140°, 160°—165°, 170°—180°. Die niedrigsiedenden Fractionen wurden über Natrium rectificirt.

Dampfdichten:

Destillat	Dampfdichte	Molekulargewicht	
—100°	3.48	100.7	
100°—120°	3.61	104.5	
130°—140°	3.89	112.6	$C_8 H_{10} = 106$
160°—165°	4.54	131.4	$C_9 H_{12} = 120$
160°	4.51	130.4	$C_{10}H_{14} = 134$
170°—180°	4,81	138.9	$C_{11}H_{16} = 148$

Ausserdem wurde die Fraction 160° und 190—200° bromirt. Destillat 160° lieferte ein krystallisirtes Derivat mit 66.78 pCt. Br,

[1]) Rosenstiehl, Zeitschr. anal. Chem. VI, 357. Zeitschr. f. Chem. 1868. 818.

$C_9H_9Br_3$ erfordert 67.23 pCt. Br, und Destillat 190—200° gab ein gleichfalls festes Bromprodukt mit 62.27 pCt. Br, $C_{11}H_{13}Br_3$ verlangt 62.33 pCt. Br.

Destillat 130—140° lieferte bei der Nitrirung Trinitroxylol mit dem Schmelzpunkt 176°.

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung des Camphers mit Jod bei längerem Erhitzen auf 250° dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen, welche bei Cymol und Terpentinöl beobachtet worden und entsteht auch hier wohl im ersten Stadium Cymol, welches das Material für die Bildung der sonstigen nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe bildet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Prag, Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

---

96. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure.

(Eingegangen am 28. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen[1]) habe ich auf's Deutlichste gezeigt, dass die Säure, welche durch Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure mittelst Kaliumpermanganatlösung gebildet wird, Sulfoisophtalsäure ist. Die Beweise, die ich angeführt habe, sind folgende:

1) Das Oxydationsprodukt, welches in der Form des sauren Kaliumsalzes erhalten wird, giebt nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction.

2) Das saure Kaliumsalz enthält noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Die Säure, die ihm zu Grunde liegt, ist deshalb eine dreibasische Säure.

3) Das Bariumsalz, welches ein Atom Barium in dem Molekül der Säure enthält, hat noch saure Eigenschaften. In wässeriger Lösung mit kohlensaurem Barium erwärmt, entwickelt sich Kohlensäure, und es wird ein leicht lösliches Bariumsalz gebildet. Dieses Salz enthält viel mehr Barium, als das saure Bariumsalz, aus dem es erhalten wird.

Ich habe geglaubt, und ich glaube noch, dass diese Beweise mit den analytischen Zahlen, Eigenschaften, Bildungsmethode und Umwandlungen zusammengenommen genügend sind. Da aber vor Kurzem Jacobsen[2]) noch einmal versucht hat, meine Resultate und Schlussfolgerung in Zweifel zu ziehen, so erlaube ich mir, ehe ich zur Besprechung der drei oben angeführten Beweise übergehe, noch einen

[1]) Diese Berichte XI, 1328; XI, 2088.
[2]) Diese Berichte XII, 2316.

sehr wichtigen Grund anzugeben, warum man genöthigt ist, mein Produkt als Sulfoisophtalsäure zu betrachten.

Versucht man die Menge des vorhandenen Stickstoffs zu bestimmen, so findet man nie mehr als 0.2 Procent! Der Versuch ist verschiedene Male gemacht worden und immer mit demselben Resultat. Für die Bestimmung wurde das saure Kaliumsalz mit fein gepulvertem Kupfersalz innig gemischt und im Uebrigen genau wie gewöhnlich verfahren. Zuerst wollte ich den Resultaten der Analysen nicht trauen, aber nachdem fünf oder sechs sehr vorsichtig ausgeführte Analysen genau übereinstimmende Resultate lieferten, musste ich gegen meinen Willen schliessen, dass der Körper keinen Stickstoff enthält. Es kann nicht der geringste Zweifel über die Richtigkeit dieses Schlusses existiren. Enthält der Körper aber keinen Stickstoff, so muss er Sulfoisophtalsäure sein.

In seiner letzten Mittheilung bestätigt Jacobsen meine Beobachtung, dass das saure Kaliumsalz, welches den Gegenstand dieser Discussion bildet, die Lassaigne'sche Stickstoffreaction nicht giebt, aber diese Thatsache soll auf einmal kein Beweis für die Abwesenheit des Stickstoffs sein. Weil der Körper Schwefel und Stickstoff enthält, soll sich Rhodankalium bilden und kein Cyankalium, und deshalb bekomme man keine Reaction. Dies sei sogar Alles „recht selbstverständlich". Aehnliche Körper, „wie z. B. die Amide der Sulfonsäuren, wie Rhodankalium, Sulfoharnstoff, Taurin, Cystin u. s. w." geben, nach der Lassaigne'schen Methode geprüft, auch keine Stickstoffreaction! — Jeder kann sich in fünf Minuten überzeugen, dass diese Behauptungen total unrichtig sind. Es versteht sich von selbst, dass ich früher Körper, welche wirklich Stickstoff und Schwefel enthalten, nach der Lassaigne'schen Methode auf Stickstoff geprüft habe, und ich habe immer die Reaction auf's Deutlichste bekommen. Ich habe aber jetzt von Neuem folgende Verbindungen, welche alle „Amide der Sulfonsäuren" sind, geprüft:

Parasulfaminbenzoësäure, Sulfaminmesitylensäure, Mesitylensulfamid, saures sulfaminterephtalsaures Kalium, Cymolsulfamid, Toluolparasulfamid, Metaxylolsulfamid, Anhydroorthosulfaminbenzoësäure, Orthotoluolsulfamid, Sulfaminparatoluylsäure.

Alle diese Verbindungen geben die Reaction ganz deutlich. Ich hätte gern noch andere „Amide der Sulfonsäuren" geprüft, aber leider habe ich keine weiteren in meiner Sammlung. Sulfoharnstoff, Taurin und Cystin besitze ich auch nicht. Ich habe aber folgenden Fundamentalversuch gemacht, der die ganze Grundlage des Jacobsen'schen Einwandes gegen die Lassaigne'sche Reaction mit einem Schlage zerstört. Nach Jacobsen geben diejenigen organischen Körper, welche Stickstoff neben Schwefel enthalten, nicht die Stickstoffreaction, weil Rhodanmetall gebildet wird und kein Cyanmetall. Ich habe nun

Rhodankalium (ein chemisch reines Präparat) mit Natrium geschmolzen und habe dann durch Behandlung mit Eisensalzen u. s. w. den charakteristischen, blauen Niederschlag bekommen. Ich zweifle nicht, dass bei der Behandlung der stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit Natrium etwas Rhodannatrium gebildet wird, aber Schwefelnatrium wird auch gebildet, da beim Ansäuern immer Schwefelwasserstoff entwickelt wird; und ferner, wie man aus dem eben beschriebenen Versuch ersieht, wird das gebildete Rhodannatrium unter Bildung von etwas Cyanmetall zersetzt. Es ist also die Lassaigne'sche Reaction für diejenigen Körper, welche Schwefel und Stickstoff enthalten, durchaus nicht zu verwerfen.

Wir haben nun folgenden Fall zu betrachten: Zehn Körper, welche Schwefel und Stickstoff enthalten, zeigen die Lassaigne'sche Reaction genau wie Körper, die keinen Schwefel enthalten. Alle geprüften Körper, von denen wirklich bekannt ist, dass sie Stickstoff und Schwefel enthalten, geben die Stickstoffreaction. Ein neuer Körper giebt die Reaction nicht. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd giebt dieser neue Körper keinen Stickstoff ab. Dieser neue Körper ist ein Salz einer dreibasischen Säure. Wie kann unter diesen Umständen dieser neue Körper die Formel,

$$C_6H_3\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\\COOH\end{cases},$$

besitzen, welche Jacobsen ihm zuschreibt?

Um nun trotz dieser Thatsachen die Gegenwart von Stickstoff in dem Körper zu beweisen, giebt Jacobsen eine neue Methode an, auf Stickstoff zu prüfen. Diese besteht darin, dass man den Körper mit Eisenpulver mischt, und dieses Gemisch dann genau wie nach dem Lassaigne'schen Verfahren behandelt. Ich habe mein Salz nach dieser Methode geprüft und einen blauen Niederschlag erhalten. Ich habe aber mit Zucker und doppelt weinsaurem Natron-Kali denselben Niederschlag erhalten. Das Eisen, welches dazu benutzt wurde, war aus reinem Eisenoxyd durch Reduction mit Wasserstoff erhalten; der Zucker war wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt worden; und das weinsaure Salz war eins der reinsten Präparate, welches ich jemals in den Händen gehabt habe. Woher der blaue Niederschlag rührt, weiss ich vorläufig nicht — jedenfalls nicht aus den organischen Körpern. Ich hoffe gelegentlich auf diese Reaction wieder zurückkommen zu können. Für meinen jetzigen Zweck ist sie von untergeordnetem Interesse.

Die Bildung der Sulfoisophtalsäure durch Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure ist durchaus keine allein dastehende Thatsache. Drei vollkommen analoge Fälle sind in diesem Laboratorium aufgefunden worden. 1) Aus dem Toluolorthosulfamid entsteht als ein

Produkt Orthosulfobenzoësäure; 2) aus Sulfaminparatoluylsäure entsteht Sulfoterephtalsäure; und 3) aus Toluoldisulfamid entsteht, wie Hr. Fahlberg gefunden hat, Disulfobenzoësäure. In allen diesen Fällen können aber auch unter den richtigen Umständen stickstoffhaltige Produkte erhalten werden.

Was nun die Neutralisationsversuche mit dem sauren Kaliumsalz betrifft, so habe ich nur meine früheren Angaben hierüber unzweideutig zu wiederholen. Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr scharf mit den berechneten überein. Diese Zahlen wurden von vier verschiedenen Herren erhalten — und zwei von ihnen hatten keine Kenntniss von der Zusammensetzung des Salzes. Die Neutralisationsversuche beweisen, ich wiederhole es, dass das Salz noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält.

Dass ich mit dem neutralen Bariumsalz keine guten Resultate bekommen habe, ist gewiss nicht merkwürdig. Ich habe mich überzeugt, dass das Salz beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung Zersetzung erleidet. Aehnliches ist schon bei der Sulfoterephtalsäure beobachtet worden. Ascher[1]), der diese Säure aus Terephtalsäure dargestellt hat, erhielt beim Neutralisiren mit kohlensaurem Barium und Eindampfen der Lösung nicht das neutrale Salz, sondern ein Salz von der Formel $(C_6H_3.SO_3.COOH.COOH)_2Ba$. Diese Art der Zersetzung, die gewiss manches Interesse bietet, soll hier weiter studirt werden. Es sind augenblicklich zwei Untersuchungen im Gange, die das specielle Studium der Salze der Sulfoisophtalsäure und Sulfoterephtalsäure zum Zweck haben. Da ich mir früher ausdrücklich das weitere Studium der Sulfoisophtalsäure vorbehalten habe[2]), so ist es schwer einzusehen, wie Jacobsen dazu kommt, dasselbe Studium zu unternehmen.

Schliesslich ein Wort über den merkwürdigen Versuch, den Jacobsen beschreibt, um zu zeigen, dass die Säure, die er in den Händen hat, keine Anhydroverbindung ist. Da das Kaliumsalz, von welchem Jacobsen ausging, nicht die Stickstoffreaction zeigte, so ist es sicher, dass es wirklich das saure Kaliumsalz der Sulfoisophtalsäure ist, denn ich habe mich überzeugt, dass das Salz der Sulfaminsäure sich wie andere stickstoffhaltige Körper verhält, d. h. die Lassaigne'sche Stickstoffreaction giebt. Es folgt daher, dass das Salz, welches zu dem betreffenden Versuch benutzt wurde, und welches Jacobsen als



[1]) Ann. Chem. Pharm. 161, 2.
[2]) Diese Berichte XI, 2088.

betrachtet, das neutrale Silbersalz der Sulfoisophtalsäure war. Dieses Salz wurde nun mit trockner Salzsäure behandelt, und dann mit trockner Luft. Hätte sich die Anhydrosäure gebildet, meint Jacobsen, so müsste eine vorgelegte Chlorcalciumröhre so viel an Gewicht zunehmen, als der abgegebenen Wassermenge entspricht. Da aber diese Chlorcalciumröhre nicht so viel zugenommen hat, so hat sich keine Anhydroverbindung gebildet. Der Versuch lehrt eben gar Nichts; denn wenn man Salzsäure, die „durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid" getrocknet ist, durch eine Chlorcalciumröhre leitet, so entzieht die Säure dem Chlorcalcium theilweise das Wasser, welches darin vorhanden ist. Hr. Fahlberg hatte die Freundlichkeit, einen Versuch anzustellen, der dieses deutlich beweist. Die vorgelegte Chlorcalciumröhre nahm allmählig an Gewicht ab. Der Versuch wurde zwei Tage lang fortgesetzt, und alle zwei oder vier Stunden die Röhre gewogen. Jedesmal zeigte sich eine Abnahme.

Es giebt eine viel bessere Methode, um zu entscheiden, ob die stickstoffhaltige Säure aus Sulfaminmetatoluylsäure die Anhydroverbindung sei oder nicht; und das ist die Methode der quantitativen Analyse. Bestimmt man die Menge des Stickstoffs und des Schwefels, so kann man nicht mehr in Zweifel sein. Ich habe früher Analysen und Neutralisationsversuche mitgetheilt [1]). Das hat Jacobsen aber nicht gethan. Es ist auch die beste Methode, um endgültig festzustellen, ob das gewöhnliche Oxydationsprodukt aus Sulfaminmetatoluylsäure Stickstoff enthält oder nicht. Ich habe diese Methode benutzt und die Resultate mitgetheilt. Vielleicht versucht Hr. Jacobsen, ehe er Weiteres über diesen Gegenstand veröffentlicht, den Stickstoff in dem fraglichen (?) Körper quantitativ zu bestimmen. Der Versuch ist sehr lehrreich — aber auch entscheidend.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 9. Februar 1880.

---

97. G. J. W. Bremer: Ueber die Spaltung der inactiven Aepfelsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Durch Reduction der Traubensäure mittelst Jodwasserstoff war es mir früher schon gelungen, eine optisch inactive Aepfelsäure darzustellen (diese Berichte VIII, 1594), von der ich schon damals glaubte, dass sie in Rechts- und Linksäpfelsäure zerlegt werden könnte. Um die Trennung zu ermöglichen, war ein grössere Menge der Säure nöthig und habe ich daher auf's Neue Traubensäure reducirt und 13.8 g Material erlangt. Um mehr Sicherheit bei der Operation zu

[1]) Diese Berichte XII, 1487.

erhalten, wurden zunächst einige Vorversuche zur Spaltung der Traubensäure angestellt. Mit Asparagin war das Resultat ein negatives, während durch Cinchonin die Säure gespalten wurde. 15 g in kochendem Wasser gelöste Traubensäure wurden mit 27.5 g Cinchonin (je 1 Molekül) versetzt. Die erhaltenen Krystalle gaben nach einmaligem Umkrystallisiren und Fällen des Cinchonins mit Ammoniak 2.305 g weinsaures Ammonium, welches in 29.95 g Wasser gelöst wurde.

Spec. Gew. der Lösung = 1.034,
Länge der Röhre = 220 mm,
Beobachtete Drehung = — 5.15°,
Spec. Drehungsvermögen = — 31.68°.

Diese Zahl stimmt nahe überein mit der von Landolt für rechtsweinsaures Ammoniak erhaltenen (+ 34.26). — Die inactive Aepfelsäure wurde nun gleichfalls mit Cinchonin versetzt, jedoch blieben die ersten Versuche resultatlos. Als ich aber ein Kryställchen Cinchoninsalz der linksdrehenden Aepfelsäure in die ziemlich concentrirte Lösung des correspondirenden Salzes der inactiven Säure warf, gelang es mir, 12 g Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Säure zu gewinnen. Nach Analogie mit den bei der Spaltung des traubensauren Cinchonins auftretenden Vorgängen erwartete ich, dass zunächst linksäpfelsaures Cinchonin auskrystallisiren würde. Dass die Krystallisation des Cinchoninsalzes der rechtsdrehenden Säure durch die Anwesenheit eines Krystalles von rechtsäpfelsaurem Cinchonin beschleunigt wird, kann aus dem Bestreben der enantiomorph hemiëdrischen Krystalle, Zwillinge zu bilden, erklärt werden.[1])

Das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Säure wurde nun in saures äpfelsaures Ammonium verwandelt.

Gelöst wurden 2.267 g dieses Körpers in 25.65 g Wasser,
Temperatur der Lösung 13° C.,
Spec. Gew. - - 1.037,
Länge des Rohres 220 mm,
Beobachtete Drehung + 1.17°,
Spec. Drehungsvermögen + 6.316°.

Letztere Zahl stimmt genau mit dem Drehungsvermögen des entsprechenden sauren Ammoniumsalzes der linksdrehenden Säure überein, wie es sich aus meinen letzten Bestimmungen ergiebt[2]). Als

---

[1]) Groth, Pogg. Ann. 158, 214.

[2]) In diesen Berichten VIII, 1594 wurde mitgetheilt, dass die Salze $COONH_4 . CH_2 . CHOH . COOH$ und $COOH . CH_2 . CHOH . COONH_4$ durch ihre optische Activität verschieden wären. Seitdem habe ich dies bei neuen Untersuchungen nicht bestätigt gefunden. Das direct dargestellte saure äpfelsaure Ammonium hat ein Rotationsvermögen = — 6.218°. Das durch Neutralisiren des sauren Calciumsalzes mit Ammoniak und nachheriges Ausfällen des Calciums durch Oxalsäure erhaltene Salz gab die genau übereinstimmenden Drehungen — 6.206°

Polarisatrobometer wurde ein von Duboscq verfertigter, Laurentscher Halbschattenapparat angewendet, bei welchem die Drehungen auf einem in halbe Grade getheilten Kreise durch einen Nonius bis auf 0.05° genau abgelesen wurden. Die Mutterlauge des äpfelsauren Cinchonins lieferte mir ein linksdrehendes, saures Ammoniumsalz.

2.842 g dieses Salzes wurden aufgelöst in 25 g Wasser,
Temperatur der Lösung 4°,
Dichtigkeit 1.0955,
Länge des Rohres 220 mm,
Beobachtete Drehung — 0.61°,
Spec. Drehungsvermögen — 2.596°.

In der Mutterlauge konnten 32.4 g Cinchoninsalz gelöst sein, wenn bei den verschiedenen Operationen keine Aepfelsäure verloren gegangen war. 12 g von den 32.4 g bestanden aus linksäpfelsaurem Cinchonin, so dass der berechnete Werth des Drehungsvermögens $-\frac{12}{32,4} \times 6.316^0 = -2.34$ ist, also etwas kleiner, als der erhaltene Betrag, was mit Verlusten an Aepfelsäure zu erklären ist.

Es ist vielleicht zweckmässig, die inactive, in die beiden activen Modificationen zerlegbare Aepfelsäure Paraäpfelsäure zu nennen, entsprechend dem für Traubensäure vorgeschlagenen Namen Paraweinsäure. Die rechtsdrehende Säure könnte dann Antiäpfelsäure genannt werden, wodurch ausgedrückt wird, dass sie die entgegengesetzte Activität der in der Natur vorkommenden Säure besitzt, wie man ja auch die linksdrehende Weinsäure als Antiweinsäure bezeichnet.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Thierarzneischule zu Utrecht angefangen und im Laboratorium der hiesigen höheren Bürgerschule fortgesetzt.

Rotterdam, 6. Februar 1880.

---

38. F. Beilstein u. A. Kurbatow: Ueber Dinitronaphtalin.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um Aufschluss über die Struktur der beiden isomeren Dinitronaphtaline zu erhalten, haben wir dieselben der Oxydation mit ver-

---

und — 6.20°. Um möglichen Wanderungen der Ammoniumgruppe vorzubeugen, habe ich später die Lösung des Salzes im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingedampft. Das auf diese Weise erlangte Salz zeigte die Drehungen — 6.369° und — 6.31°. Die Ursache der früheren fehlerhaften Bestimmungen ist nicht mehr mit Gewissheit festzustellen. Ich werde untersuchen, ob das saure äpfelsaure Kalium oder Natrium und die Doppelsalze dieser Metalle, welche vielleicht beständiger sind, durch eine Differenz im Rotationsvermögen auf die Existenz von Isomerien obiger Art hinweisen.

dünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1.15) bei 150° in zugeschmolzenen Röhren unterworfen.

α-Dinitronaphtalin liefert hierbei gewöhnliche Nitrophtalsäure, und daneben gewöhnliche Dinitrobenzoësäure und etwas Pikrinsäure. Um diese drei Säuren zu trennen, haben wir den Röhreninhalt verdunstet, das Säuregemenge in Wasser gelöst und durch Kochen mit Bariumacetat alle Nitrophtalsäure ausgefällt. Das Filtrat vom Bariumsalze der Nitrophtalsäure kochten wir mit Pottasche und erhielten dadurch eine Krystallisation von Kaliumpikrat. Gelöst blieb Dinitrobenzoësäure, welche durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether isolirt werden konnte.

β-Dinitronaphtalin, in gleicher Weise behandelt, gab Dinitrophtalsäure, Dinitrobenzoësäure und etwas Pikrinsäure.

Dinitrophtalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$, krystallisirt in grossen Prismen. Schmelzpunkt 226°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin oder Benzol.

Das Calciumsalz, $Ca.C_8H_2N_2O_8$, ist in Wasser sehr schwer löslich. —

Das Bariumsalz, $Ba.C_8H_2N_2O_8$ ist ein krystallinischer Niederschlag der sich nicht in Wasser und verdünnter Essigsäure löst.

Aethyldinitrophtalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CO_2.C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$, erhält man durch Behandeln der alkoholischen Lösung von Dinitrophtalsäure mit Salzsäuregas. — Nadeln (aus Chloroform). Schmelzpunkt: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform.

Das Produkt der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf *β*-Dinitronaphtalin unterwarfen wir der fractionirten Fällung mit Bariumacetat, indem das Säuregemenge mit kleinen Mengen Bariumacetat versetzt und dann gekocht wurde. Aus den ersten drei Niederschlägen isolirten wir Dinitrophtalsäure, der vierte (letzte Niederschlag) bestand aber wesentlich aus mononitrophtalsaurem Barium. Die daraus abgeschiedene Säure besitzt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Nitrophtalsäure.

Die Entstehung dieser Säure ist offenbar zurückzuführen auf einen kleinen Rückhalt des *β*-Dinitronaphtalins an *α*-Dinitronaphtalin. Es ist bekannt, wie schwer sich diese beiden isomeren Modificationen trennen lassen. Wir behandelten das rohe Dinitronaphtalin zunächst in der Kälte mit Aceton und dann in der Wärme und gelangten sehr rasch zu völlig reinem *α*-Dinitronaphtalin. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Modification war aber offenbar noch etwas *β*-Dinitronaphtalin beigemengt.

99. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Dinitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Oxydation von α- sowie von β-Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure bei 160° erhielten wir Dinitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 202°. Um zu bestimmen, mit welcher der bekannten Modificationen unsere Säure identisch war, stellten wir den Aethylester dar. Ein vergleichendes Studium der Eigenschaften ergab, dass sich bei unseren Versuchen die länget bekannte, gewöhnliche (symmetrische) m-Dinitrobenzoësäure gebildet hatte.

Die Darstellung des Aethylesters giebt ein bequemes Mittel ab um selbst kleine Mengen Dinitrobenzoësäure sofort zu erkennen. Man neutralisirt zu diesem Zweck die Säure mit Ammoniak, fällt mit Silberlösung und digerirt das Silbersalz mit Jodäthyl. Das überschüssige Jodäthyl wird abdestillirt und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Dinitrobenzoësäureäthylester, $C_7 H_3 (NO_2)_2 O_2 . C_2 H_5$, bildet lange, glänzende, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 91°. 100 Th. Alkohol (von 90 pCt.) lösen bei 13° 0.562 Th.

---

100. B. Vangel: Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säuren.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Ausgehend von der Thatsache, dass die Camphersäure unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel nach Art der Oxalsäure zerfällt, veranlasste mich Hr. Ballo, auch andere Säuren in dieser Richtung zu untersuchen. Ich theile hiermit die bisher gewonnenen Resultate mit.

Es ist bekannt, dass manche mehrbasische Säuren oft schon beim blossen Erhitzen, immer aber bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Kohlensäure, und oft auch Kohlenoxyd und Wasser liefern, während als Nebenprodukt ein Körper entsteht, dessen Zusammensetzung von jener der Säure abhängt. Es war nicht meine Absicht, die Natur dieser Reste zu studiren, als vielmehr die bekannten Thatsachen zu controlliren, und womöglich durch neue zu vervollständigen, um eventuell eine neue Methode zur Bestimmung der Basicität der Säuren zu begründen.

Die einwerthigen Säuren zerfallen, mit concentrirter Schwefelsäure oder syrupdicker Phosphorsäure erhitzt, entweder nicht, oder nur sehr schwierig. So fand ich, dass die Stearinsäure, mit Phosphorsäuresyrup erhitzt, weder Kohlenoxyd noch Kohlensäure abgab. Auch Benzoësäure verhielt sich gegen Phosphorsäure auf gleiche Art; mit con-

centrirter Schwefelsäure erhitzt, lieferte sie hingegen Kohlensäure, welcher sich im Verlaufe der Reaction, unter Verkohlung des Kolbeninhaltes, auch schweflige Säure beimengte.

Zweiwerthige, einbasische Säuren liefern bei dieser Reaction entweder Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Die Salicylsäure zerfällt bekanntlich schon, für sich allein erhitzt, in Phenol und Kohlensäure; beim Erhitzen derselben mit wasserentziehenden Substanzen war ein anderes Resultat nicht zu erwarten. Mit Phosphorsäure beginnt die Zersetzung schon bei 120°, bei 159° sublimirt ein Theil der unzersetzten Säure. Das Gas wird durch Kali vollständig absorbirt. Gegen Schwefelsäure verhält sich die Salicylsäure ebenso wie die Benzoësäure; Phenol tritt hierbei jedoch nicht auf, da es ohne Zweifel als eine Sulfophenolsäure zurückgehalten wird.

Die Milchsäure wurde schon von Pelouze mit Schwefelsäure zersetzt und dabei Kohlenoxyd erhalten. Gegen Phosphorsäure verhält sie sich ebenso. Die Zersetzung beginnt unter starkem Schäumen bei 120°. Die Analyse des nach einiger Zeit aufgefangenen Gases führte zu folgenden Resultaten:

	Volum	Barometer	Temperatur	Quecksilbersäule	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	24.5	754.8	17.5° C.	25.5	21.63
+ Kalikugel: keine Veränderung.					
+ Sauerstoff . .	37.25	754.8	17.5	12.75	33.49
Nach der Explosion	27.7	754.8	17.5	22.3	24.58
+ Kali	8.05	758.0	17.5	41.95	6.98.

Es waren demnach 17.74 Vol. Kohlenoxyd (= 80.1 pCt.) enthalten, das Uebrige war Luft.

Die zweibasischen Säuren zerfallen nach dem Schema:

$$COOH \cdots \overset{II}{R} \cdots COOH = R'' + CO_2 + CO + H_2O.$$

So z. B. Oxalsäure, Camphersäure. Die Weinsteinsäure würden nach Dumas und Piria eine Ausnahme von dieser Regel bilden. Diese Forscher fanden, dass die Weinsäure, mit Schwefelsäure erhitzt, in 3 Vol. Kohlenoxyd, 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Schwefligsäure zerfällt. Ich habe diesen Versuch mit Phosphorsäure, anstatt Schwefelsäure, wiederholt und erhielt ein anderes Resultat. Die Zersetzung erfolgt zwischen 120 und 180°. Das zur Analyse verwendete Gas wurde bei 150° entnommen.

	Volum	Barometer	Quecksilberstand	Temperatur	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	21.6	768.0	28.4	15.5	19.53
+ Kalikugel . .	11.15	763.5	38.85	16.5	9.82.

Der Rückstand erwies sich als reines Kohlenoxyd.

Das erhaltene Gas bestand demnach aus 9. 71 Vol. Kohlensäure und 9.82 Vol. Kohlenoxyd. Verhältniss: 1 : 1.

Die Weinsäure macht also von der oben aufgestellten Regel keine Ausnahme.

Unter den dreiwerthigen Säuren ist nur das Verhalten der Citronensäure gegen wasserentziehende Mittel studirt worden. Dumas erhielt aus dieser Säure und Schwefelsäure reines Kohlenoxyd. Bei Wiederholung dieses Versuches erhielt ich ein anderes Resultat. Die Zersetzung beginnt unter starkem Schäumen und Verkohlung der Substanz bei 100°, später entwickelt sich auch schweflige Säure.

	Volum	Quecksilbersäule	Barometer	Temperatur	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas nach Behandl. mit MnO_2	19.25	30.75	763.7	15.5	17.24
+ Kali	10.25	39.75	-	-	9.07
+ Sauerstoff . .	24.4	25.6	-	-	22.02
Nach der Explosion .	22.5	27.5	-	-	20.14
+ Kali	18.3	31.7	-	-	16.38.

Das Gas enthielt also 8.17 Vol. Kohlensäure und 3.76 Vol. Kohlenoxyd, ein Verhältniss, welches sehr nahe an 2 : 1 steht.

Am glattesten verläuft die Zersetzung der Weinsäure mit Phosphorsäure. Sie beginnt bei 120° und ist bei 180° am heftigsten; zugleich destillirt eine Flüssigkeit über, welche leicht als Aceton erkannt wurde. Die Analyse des Gases ergab das folgende Resultat:

	Volum	Quecksilbersäule	Barometer	Temperatur	Reducirtes Volum
Ursprüngliches Gas	26.05	23.95	755.0	17.5	24.30
+ Kali	16.95	33.05	764.0	16.0	15.11
+ Sauerstoff . .	33.5	16.05	764.0	16.0	30.56
Nach der Explosion	30.9	19.1	764.0	16.0	28.39
+ Kali	26.4	23.6	768.0	15.5	24.03.

Das Gas bestand aus 9.19 Vol. Kohlensäure und 4.34 Vol. Kohlenoxyd; Verhältniss neuerdings nahezu wie 2 : 1.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Weinsäure beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_3H_4(OH)(COOH)_3 = H_2O + 2CO_2 + CO + (CH_3)_2CO,$$

und die dreibasischen Säuren überhaupt:

$$R'''(COOH)_3 = R'''.H + 2CO_2 + CO + H_2O,$$

wobei der Rest R'''.H, sowie jener der zweibasischen Säuren R'', je nach ihrer Zusammensetzung und nach Art des wasserentziehenden Mittels, intact bleiben, oder weiter verändert werden.

Umstände haben die Fortsetzung dieser Arbeit verhindert; allein schon aus den bisher bekannten Thatsachen glaube ich annehmen zu dürfen, dass unter Einwirkung wasserentziehender Mittel die einbasischen Säuren Kohlensäure oder Kohlenoxyd, die zweibasischen

beide Gase im Verhältniss von 1 : 1, die dreibasischen aber ebenfalls beide Gase im Verhältniss von 1 : 2 liefern. Sollte dieses Gesetz durch weitere Erfahrungen eine Bestätigung finden, so wäre hiermit eine neue Methode zur Bestimmung der Basicität der Säuren gegeben.

Budapest, Laboratorium des Prof. Ballo.

---

101. A. Lehne: Ueber die Condensation von Benzhydrol und Naphtalin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 26. Februar 1880.)

Nachdem durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer [1]) der sichere Nachweis geliefert, dass die Anilinfarbstoffe sich von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan und Tolyldiphenylmethan, ableiten, schien es von Interesse, ein Naphtyldiphenylmethan darzustellen, und an den entsprechenden Derivaten desselben zu studiren, ob und in welcher Weise die Naphtylgruppe auf die Farbstoffbildung verändernd einwirke. Im Folgenden erlaube ich mir die ersten Resultate der dahin zielenden Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. E. Fischer unternahm, mitzutheilen.

Um zu dem gewünschten Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, erschien es im Hinblick auf die Schrank-Hemilian'sche Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol [2]) am geeignetsten, entweder Naphtylphenylcarbinol und Benzol oder Benzhydrol und Naphtalin zu condensiren. Nach meinen Erfahrungen führt nur die letztere Methode zu einem Produkt, dessen Eigenschaften es als Naphtyldiphenylmethan erscheinen lassen.

10 Theile reines Benzhydrol werden mit 15 Theilen Naphtalin und 15 Theilen Phosphorsäureanhydrid im Oelbade 4—5 Stunden lang auf 140—145° erhitzt. Die braungefärbte Reactionsmasse erstarrt nach kurzer Zeit; sie wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und in Aether gelöst. Man trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und fractionirt über freiem Feuer. Ueber der Thermometergrenze geht ein hellgelbes Oel über, welches zum Theil sofort erstarrt und sich durch Behandeln mit Ligroin oder Eisessig in eine weisse Krystallmasse umwandelt. Die Substanz wurde zweimal aus Aether umkrystallisirt, und einige Stunden bei 120° getrocknet; die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{23}H_{18}$	Gefunden	
C	93.87	93.80	93.61
H	6.13	6.18	6.15.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 242.
[2]) Diese Berichte VII, 1208.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in absolutem Alkohol und Ligroin sehr schwer, in Aether und Eisessig leichter, sehr leicht in Benzol. Je nach Beschaffenheit und Menge des angewandten Lösungsmittels erhält man einmal Krystalle, welche bei 134°, das andere Mal solche, welche bei 149° schmelzen. Es gelingt leicht durch Umkrystallisiren oder Schmelzen die erste Modification in die zweite überzuführen.

Der Kohlenwasserstoff sublimirt unzersetzt.

Synthese und analytische Resultate sprechen sehr dafür, dass dem Körper die Zusammensetzung eines Naphtyldiphenylmethans zukommt; entscheidend für diese Ansicht wäre die Darstellung des dem Triphenylcarbinol entsprechenden Naphtyldiphenylcarbinols. Diese Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das Carbinol ist mir allerdings bis jetzt weder mit Chromsäure in Eisessiglösung noch mit Fittig's Oxydationsgemisch gelungen; bei letzterem Verfahren erhielt ich geringe Mengen einer Säure.

Wenn man 2 g des reinen Kohlenwasserstoffs am Rückflusskühler mit 12 g Kalidichromat und 18 g Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und es ist lebhafte Kohlensäureentwicklung zu beobachten. Nach achtstündigem Kochen findet sich am Boden des Gefässes eine feste, grünliche Reactionsmasse. Nach mehrmaliger Behandlung mit heissem Wasser wurde dieselbe mit kohlensaurem Natrium ausgekocht, die rothe Lösung von dem bröckligen, braunen Rückstande abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Wenn dieser zum grössten Theil verflüchtigt ist, erhält man die Säure in kleinen, gelben Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren farblos sind und constant bei 205—206° schmelzen. Die geringe Ausbeute machte die nähere Untersuchung bis jetzt unmöglich. Aus dem in Soda unlöslichen Theile des Oxydationsproduktes gelang es vorläufig nicht, Krystalle zu erhalten.

Die Entstehung der Säure unterscheidet den Kohlenwasserstoff scharf von dem Hemilian'schen Diphenylenphenylmethan, $C_{19}H_{14}$, mit welchem er in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen Aehnlichkeit hat. Diphenylenphenylmethan liefert nämlich bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure [1]), deren Schmelzpunkt bei 93—94° liegt.

Ueber Naphtylphenylcarbinol.

Bei meinen ersten Versuchen zum Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, war ich vom α-Naphtylphenylketon ausgegangen. Dieses wurde nach der von S. Grucarevic und V. Merz [2]) angegebenen Methode aus Benzoylchlorid und Naphtalin unter Zinkzusatz mit Leich-

[1]) Diese Berichte XI, 888.
[2]) Diese Berichte VI, 1288.

tigkeit in grösserer Menge erhalten. Die Ueberführung desselben in α-Naphtylphenylcarbinol bietet keinerlei Schwierigkeiten. Man reducirt in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam, destillirt den Alkohol ab, wäscht das zurückbleibende, rothe Oel gut mit Wasser aus, löst mit Aether, trocknet und fractionirt. Ueber 360° geht das Carbinol als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch über, welches nach längerem Stehen fest wird. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht, in Ligroin sehr schwer löslich; es scheidet sich aus den Lösungsmitteln meistens in weissen, warzigen Krystallen ab, welche constant bei 86.5° schmelzen:

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O$	Gefunden
C	87.17	87.33
H	5.98	5.89.

Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bildet das Carbinol prächtig blauviolett gefärbte Condensationsprodukte.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass bei unvollständiger Reduction des α-Naphtylphenylketons auf Wasserzusatz ein krystallinischer Körper gefällt wird, der wahrscheinlich dem Benzhydroläther entsprechend zusammengesetzt ist. Aus ätherischer Lösung erhält man gut ausgebildete Nadeln, die bei 61° schmelzen.

Wenn man Phosphorsäureanhydrid auf α-Naphtylphenylcarbinol und Benzol im zugeschmolzenen Rohre oder im Oelbad längere Zeit bei 120° einwirken lässt, erhält man nicht, wie zu erwarten stand, Naphtyldiphenylmethan, sondern α-Naphtylphenylketon. Das Benzol wurde bei der Condensation überhaupt nicht angegriffen, was durch einen Versuch ohne Benzol leicht zu constatiren war. Dass das Produkt wirklich α-Naphtylphenylketon war, wurde durch den Schmelzpunkt und das Verhalten einer mit Natriumamalgam reducirten Probe gegen concentrirte Schwefelsäure festgestellt.

Die genauere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs wird fortgesetzt.

---

102. Alfred Polis: Ueber den kubischen Alaun und die Accommodation der Chromalaune.

(Eingegangen am 26. Februar 1880.)

Vor nunmehr 100 Jahren wurde von Sieffert[1]) die Beobachtung gemacht, dass aus einer mit Kalk gekochten Alaunlösung der Alaun in Würfeln aus einer solchen Lösung krystallisire. Seitdem sind von verschiedenen Forschern Versuche angestellt worden, die Bedingungen

[1]) Siefert, Taschenbuch 1780, 6.

klar zu stellen, unter welchen der Alaun in Würfeln, sogenannter kubischer Alaun, entstehe. Als Resultat einer Reihe von Beobachtungen ergab sich, dass Alaun bei Gegenwart von Alkalien, Alkalicarbonaten oder Thonerdehydrat aus der Lösung in Würfeln krystallisire, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht über 50° erhitzt werde. Dass das Gelingen dieser hier kurz angedeuteten Operation nicht immer leicht zu bewerkstelligen ist, geht daraus hervor, dass v. Hauer[1]) und Otto[2]), welche sich viel mit der Erzeugung künstlicher Krystalle befasst haben, nach der von Herrn H. Kopp[3]) vorgeschlagenen Methode zunächst keinen Würfelalaun erhalten konnten. v. Hauer[4]) hat nach einer andern Methode Alaun in Form von Würfeln erhalten und ebenso sind Otto's fortgesetzte Versuche nicht erfolglos geblieben.

Kubischer Alaun, nach den eben angedeuteten Methoden bereitet, stellt mehr oder weniger trübe Würfel dar, welche bei einer Kantenlänge über 8 mm fast ganz undurchsichtig sind, noch grössere Krystalle erscheinen rein weiss, ihre Oberfläche ist gewöhnlich rauh, selten glänzend.

Seit mehreren Jahren mich mit der Darstellung künstlicher Krystalle befassend, bin ich der Frage näher getreten, welche wohl die Bedingungen seien, um kubischen Alaun am besten zu erhalten und dessen Verhalten zu andern Alaunen bezüglich ihres Ueberwachsens festzustellen. Ausgedehnte Versuche, welche ich in dieser Richtung unternahm, haben mich zu einer Reihe von Beobachtungen geführt, welche theilweise ganz von denen anderer Forscher abweichen.

Zunächst werde ich die Bedingungen mittheilen, unter welchen ich Krystalle im Allgemeinen zu ziehen pflege. Nachdem sich aus der Lösung durch freiwillige Verdunstung oder durch Abkühlung, was von der Natur des betreffenden Körpers abhängt — beim Alaun ist jeder Krystall durch Verdunstenlassen der Lösung erhalten worden — kleine Krystalle ausgeschieden haben, wird je einer an einem mit Alkohol und Aether entfetteten Haare aufgebunden, hierauf die Lösung entweder auf kleine Bechergläser von ca. 100—120 ccm Inhalt vertheilt, oder auch, was seltener geschieht, die ganze Lösung in ein grosses Glas gegossen und in einen Raum wo möglichst constante Temperatur herrscht gebracht. Die Temperatur des Kellers, in welchem ich sämmtliche Krystallisationen vornehme, schwankte während 247 Tagen, der Zeit der Vesuche über die Alaune, von 9.8—11.9°, wie mir ein dort angebrachtes Maximum-Minimum-Thermometer an-

[1]) v. Hauer, Wiener Akad. Ber. 40, 595.
[2]) Otto, Lehrbuch III. Aufl. 2, 578.
[3]) Herm. Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 122.
[4]) v. Hauer, Journ. pr. Chem. 94, 242.

gab. Wenn die Lösung die Kellertemperatur angenommen hat, etwa nach 3—4 Stunden, so nehme ich das Auskrystallisirte heraus, da dieses sehr störend wirkt und hänge dann die Krystalle in dieselbe, sei es entweder immer nur je einen in ein kleines, mit Lösung gefülltes Glas, welche Methode den Vorzug verdient, oder mehrere, 6—8 Stück, in ein grösseres, welche Krystallisationsgefässe sich unter Exsiccatoren befinden. Die Krystalle werden hier der Ruhe überlassen und erst wenn sie die gewünschte Grösse haben herausgenommen. Das Ansetzen von kleinen Krystallen geschieht gewöhnlich nur dann, wenn zu rasches Wachsthum erfolgt; bei allen hier anzuführenden Krystallen haben sich niemals kleine Krystalle an das Hauptindividuum angelagert, weil eben nur ein sehr langsames Wachsthum gestattet wurde. Die hier angegebenen Bedingungen innehaltend, möglichst langsames Wachsenlassen, constante Temperatur, Schutz vor Staub und möglichste Ruhe, habe ich eine Anzahl von Krystallen von solcher Schönheit und Durchsichtigkeit erhalten, wie sie sich wohl in wenigen Sammlungen finden werden.

Zunächst wurden die Versuche des Herrn H. Kopp[1]) wiederholt. Gesättigte Alaunlösungen wurden mit Kali oder kohlensaurem Kali versetzt, unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen und zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. An den ursprünglichen Krystallen fand sich vorwiegend $\infty 0 \infty$, untergeordnet 0 und $\infty 0$, an einem Exemplar fand sich 202; die $\infty 0$ und 0 Flächen traten mit zunehmender Vergrösserung der Krystalle immer mehr zurück bis endlich reine Würfel resultirten. Während eines 26 bis 35tägigen Wachsthums blieben die Krystalle, welche eine Kantenlänge von ca. 6—7 mm hatten, vollständig klar. Nach dieser Zeit trat mit zunehmendem Wachsthum eine immer stärker werdende Trübung ein, welche den Krytall zuletzt fast undurchsichtig erscheinen liess. Drei Krystalle, bei welchen eben die Trübung begonnen, wurden herausgenommen, auf das Sorgfältigste von anhängender Mutterlauge befreit und in wohl verschlossenen Gefässen aufgehoben; aber auch hier setzte sich die Trübung noch weiter fort.

Sechs auf diese Weise dargestellte Krystalle zeigten alle dasselbe Verhalten bei fortgesetztem Wachsthum; alle wurden sie trübe und zuletzt undurchsichtig. Die Dauer des Wachsthums variirte zwischen 60 und 98 Tagen; ihre Grösse zwischen 8—15 mm Kantenlänge. Die Oberflächen der kleinsten Würfel waren ziemlich eben, die der grösseren rauh.

Die v. Hauer'sche Methode, der Lösung von Alaun so lange Ammoniak hinzuzufügen, bis eine bleibende Trübung eintritt, und

[1]) Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 122.

dann zur Krystallisation hinzustellen, liefert bezüglich der Durchsichkeit der Würfel bessere Resultate.

Einige sich bei freiwilliger Verdunstung ausscheidende Krystalle waren ganz farblos, zeigten ausser Würfel auch noch untergeordnete Octaëder und sehr schwach Rhombendodekaëder, abweichend wie v. Hauer beobachtet, dessen Krystalle reine Würfel darstellten. Zwölf Krystalle wurden aufgehängt. Nach 43tägigem Wachsthum, während welcher Zeit die Würfel absolut klar geblieben, begann bei dem grössten Krystalle, dessen Kantenlänge ca. 8 mm betrug, eine schwache Trübung, welche sich auch bald bei den andern von fast derselben Grösse einstellte. Drei der wenig getrübten Krystalle wurden herausgenommen, sorgfältig getrocknet und aufgehoben, bis heute ist keine weitere Trübung eingetreten. Die übrigen neun blieben 80—94 Tage in der Lösung hängen, hatten sich während dieser Zeit auch noch stärker getrübt, blieben aber noch so durchsichtig bei 11—13 mm Kantenlänge, dass man durch sie hindurch lesen konnte. Zum Unterschiede mit den nach der Methode des Herrn Kopp dargestellten, zeigten die Würfel eine viel ebenere Oberfläche und einige waren ziemlich glänzend.

Da auch diese Methode keine ungetrübten Krystalle zu erhalten gestattete, so versuchte ich dieses Ziel durch Hinzufügen anderer Körper zu erreichen. Versetzen der Lösung mit Kalk und Thonerdehydrat lieferten keine bessern Resultate. Als ich hingegen die Alaunlösung mit Soda versetzte, erhielt ich Würfel von grosser Schönheit und Durchsichtigkeit, welche sich beim Aufbewahren nicht im geringsten ändern.

250 g Alaun wurden in 800 ccm Wasser bei 25—30° gelöst, dann 45 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3) hinzugefügt und die klare Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Krystalle aus, an welchen das Octaëder bedeutend vorherrschte, ausserdem aber auch Würfel und Rhombendodekaëder auftraten. 10 dieser Krystalle wurden aufgehängt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle wuchsen 20 Tage lang als farblose Octaëder weiter, ohne dass sich eine Vergrösserung der Würfelflächen durch das blosse Auge hätte constatiren lassen. Nach dieser Zeit jedoch trat eine sichtbare Vergrösserung der Würfelflächen und demgemäss ein Zurücktreten der Octaëder- und Rhombendodekaëderflächen ein, bis nach 42—49 Tagen sämmtliche Krystalle in den Mittelkrystall von Würfel und Octaëder übergegangen waren; sämmtliche Krystalle blieben farblos. Zwei dieser Krystalle wurden aufgehoben; dieselben haben bis heute ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit beibehalten. Die acht übrigen wachsen weiter unter steter Ausdehnung der Würfelflächen, bis sie nach 74—92 Tagen reine, farblose, glänzende an der Luft haltbare Würfel repräsentiren

von 12—14 mm Kantenlänge. An dem in dem Krystall sitzenden Haare kann man leicht erkennen, dass derselbe aus einem Octaëder entstanden ist.

Dieser Versuch wurde noch zweimal in derselben Weise wiederholt, nur dass ich 50 und 55 g Natriumcarbonat anwandte; beide Male traten die eben angedeuteten Erscheinungen ein, nur dass in dem Maasse, als die Lösung basischer war, auch nach kürzerer Zeit die Würfelausbildung begann. Im übrigen waren die Krystalle farblose, schön glänzende Würfel bis zu 18 mm Kantenlänge.

Es ist gar nicht nothwendig, wie ich später gesehen habe, die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse zur Erzielung guter Krystalle innezuhalten. Als einfachstes und bequemstes Verfahren möchte ich das folgende empfehlen.

Eine gewisse Menge Alaunlösung wird mit Soda versetzt bis ein bleibender Niederschlag entsteht; man setzt dann noch ein Drittel oder die Hälfte Alaunlösung hinzu, vermeidet jede Erwärmung und lässt krystallisiren. In dem Krystallisationsgefässe scheiden sich Octaëder in Combination mit Würfel und Rhombendodekaëder ab, das Verhältniss der Ausdehnung der Würfelflächen zu den Octaëderflächen hängt von dem angewandten Quantum Soda ab. Von diesen Krystallen bindet man einige auf und lässt krystallisiren bei möglichst constanter Temperatur und möglichst langsam; zunächst erhält man Mittelkrystalle und endlich reine, farblose Alaunwürfel. Es ist weniger anzurathen den Alaun erst dann aufzubinden, wenn bereits eine Ausdehnung der Würfelflächen begonnen hat oder gar reine Würfel zum Weiterwachsen zu bringen, denn dann tritt leicht Trübung ein, obwohl ich aus reinen kleinen Würfeln grosse, durchsichtige Exemplare gezogen habe — dies war mir aber nur möglich, wenn die Krystalle sehr langsam wuchsen, in 170—220 Tagen. Ferner ist anzurathen jeden einzelnen Krystall in ca. 120—150 ccm Lösung zu hängen, weil man ja häufig einen anderen Krystall in einer schon benutzten Lösung weiter wachsen lässt, denn bei einem gewissen Punkte krystallisirt schwefelsaures Natron aus, welches sich mit grosser Vorliebe auf den Krystallflächen ablagert und dadurch den Krystall zerstört.

Interessant erschien mir die Frage, wie sich die von mir dargestellten, farblosen Allaunwürfel zu andern Alaunlösungen verhalten und in welcher Weise ein Fortwachsen der Würfel eintrete, eine Frage, welche schon von Hrn. H. Kopp[1]) theilweise gelöst wurde. Zuerst wurden farblose Kalialaunoctaëder in eine bereits Würfelalaun erzeugende Lösung hineingehängt; sofort begann die Ausbildung der

[1]) H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, 122, auch diese Berichte XII, 901, woselbst die zugehörigen Abbildungen beigegeben sind.

Würfelflächen; auf diese Weise kann man schöne Mittelkrystalle erhalten.

Hr. Kopp versuchte einen nach seiner Methode dargestellten Alaunwürfel in einer wässerigen, aber octaëdrischen, Alaun ausscheidenden Lösung weiterwachsen zu lassen. Das zuletzt ausgebildete Octaëder liess aber keinen Würfel erkennen. Zum gleichen Resultate führten meine Versuche, doch werde ich gleich einen etwas andern Weg angeben, und zwar mit Chromalaun, der sich zur Demonstration des eben Gesagten ausgezeichnet eignet.

Am interessantesten gestaltet sich das Verhalten des kubischen Alauns zu den Chromalaunen. Hr. H. Kopp hat bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Ueberwachsen von kubischem Alaun mit Chromalaun folgende Beobachtungen gemacht. Weisse oder nur durchscheinende Alaunwürfel in eine Lösung von Chromalaun gehängt, vergrössern sich in der Weise, dass nicht etwa der Chromalaun zunächst die Form des Alaunwürfels annehmend, parallel den Flächen des Würfels mit der Tendenz octaëdrisch zu werden, weiter wachse, sondern es lagern sich auf den Würfelflächen des Kalialauns kleine Chromalaunoctaëder ab, welche alle eine und dieselbe Richtung haben bei stetiger Vergrösserung schliesslich ein reines Chromalaunoctaëder resultiren lassen. Ein Durchschneiden des Krystalls senkrecht zu einer Axe ermöglicht das Sichtbarwerden des einkrystallisirten Würfels.

Als ich den reinen, farblosen Würfelalaun in eine Lösung von Kalichromalaun hineinhing, bemerkte ich, dass sofort eine Vergrösserung des Krystalls als Würfel eintrat, ein Würfel von Chromalaun anscheinend, der jedoch kleine, untergeordnete Octaëderflächen zeigte.

Hr. H. Kopp sagt in der oben citirten Abhandlung: „Für den Chromalaun lassen sich nicht die Umstände herstellen, unter welchen er in Würfeln oder auch nur mit vorherrschenden Würfelflächen krystallisire.“ Die Bedingungen, unter welchen Chromalaun in Würfeln krystallisirt, sind somit angegeben, allerdings ist die Aufgabe nicht ganz gelöst, denn die Chromalaunwürfel, wie ich sie erhalten, sind nur accommodirte, da der in dem Krystall sitzende Kern, der Kalialaunwürfel, ihnen die Würfelform aufzwingt.

Es drängt sich hier die Frage auf, weshalb Hr. Kopp sowohl als ich nach der von ihm angegebenen Methode Chromalaunwürfel nicht erhalten konnte, aus welchem Grunde sich auf dem kubischen Kalialaun sofort kleine Octaëder anlagerten und nicht wie bei meinen Versuchen, eine Accommodation des Chromalauns eintritt.

Der Grund hierzu muss in den verschiedenen Beschaffenheit der Oberflächen des Kernes liegen. Mit Kali erhaltene Alaunwürfel sind nach meinen Erfahrungen, besonders als grössere Krystalle, stets rauh, gestatten daher nur schlecht eine Ueberwachsung parallel zur Richtung der Würfelflächen. Dass dies nur der Grund sein kann, geht

daraus hervor, dass, wenn man kleine Würfel von Kalialaun, wie sie Hr. Kopp darstellt, welche bei einer Kantenlänge von 4—7 mm noch farblos und mit glatter Oberfläche erhalten werden können, in die Chromalaunlösung hängt, sich letzterer accommodirt, das Weiterwachsen allerdings wie immer mit fortwährender Octaëderausbildung geschieht. Sonst wüsste ich keine Gründe anzugeben, denn grosse, rauhe Kalialaunwürfel lassen auch beim langsamsten Wachsthum stets Octaëder auf ihren Flächen ablagern, während glatte, durchsichtige Krystalle sofort die Accommodation des Chromalauns gestatten. Nach 10tägigem Wachsthum betrug die Dicke der angewachsenen Chromalaunschichte 0.8 mm, eine entsprechende Ausdehnung der Octaëderflächen. Nach 37 Tagen hat ein anderer Krystall sich schon so vergrössert, dass er einen schönen Mittelkrystall zwischen Würfel unb Octaëder darstellte, in welchem als Kern ein Würfel von Kalialaun enthalten ist.

Nach 59 Tagen ist ein anderer Krystall zum Octaëder herangewachsen, bei welchem $\infty 0$, $\infty 0 \infty$ nur untergeordnet auftreten. Schneidet man einen solchen Krystall senkrecht zu einer Axe durch, wie es Herr Kopp gethan, so sieht man den Würfel, der, weil er selbst durchsichtig ist und den fast schwarzen Chromalaun zur Unterlage hat, nicht so gut sichtbar ist, als der von Herrn Kopp dargestellte Krystall, in welchem sich der weisse Würfel stark von dem schwarzen Chromalaun abhebt. Der Durchschnitt des von mir dargestellten Krystalls gleich einem Quadrat von Ebenholz, dessen innerer Kern sich nur durch verschiedenen Glanz auszeichnet.

Um des Durchsägens der Krystalle behufs Demonstration der Isomorphismusverhältnisse der Alaune, speciell zwischen kubischem und octaëdrischen Alaunen überhoben zu sein, suchte ich den innern Kern mit einer durchsichtigen Hülle zu umgeben. Zwei Wege wurden eingeschlagen, welche beide sehr befriedigende Resultate gaben.

I. Versuch: Ueberwachsen eines Chromalaunoctaëders mit einem Würfel von farblosem, kubischen Alaun.

In eine bereits nur kubischen Alaun ausscheidende Lösung, aus welcher schon vorher reine Würfel gezogen worden waren, wurde ein Chromalaunoctaëder hineingehängt. Nach 17 Tagen hatte sich bereits eine ca. 2mm dicke Schicht von farblosem, kubischen Alaun auf dem Octaëder abgelagert; es zeigte sich, dass der Krystall die grösstmöglichen Würfelflächen enthielt, denn die Ecken des Chromalaunoctaëders lagen in den Ebenen der Würfelflächen.

Nach 31 Tagen hatte ein anderer Krystall die Form des Mittelkrystalls erreicht. Derselbe wurde aufgehoben, Kantenlänge 10mm. Der Krystall ist ein wenig verzerrt, die äussere Hülle von kubischem

Alaun ist farblos und gestattet eine ganz genaue Betrachtung des innern Octaëders.

Ein anderes Octaëder von Chromalaun, demselben Versuche unterworfen, war nach 68 Tagen zum vollständigen Würfel ausgebildet, zeigte 0, ∞0 nur schwach; auch bei diesem Krystall ist die Hülle vollkommen farblos und erlaubt daher eine genaue Musterung ihres innern, schwarzen Kernes.

II. Versuch: Ueberwachsen eines Kalichromalaunwürfels mit einem Octaëder von Kalialaun.

Ein Würfel von Kalichromalaun, dessen Kern natürlich ein Kalialaunwürfel war, wuchs in einer wässerigen Lösung von Alaun während 36 Tagen weiter. So erhielt ich ein farbloses Octaëder, dessen Kern einen Würfel von Chromalaun darstellt.

Sämmtliche hier angeführten Versuche beziehen sich auf Kalialaun, $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, und auf Kalichromalaun, $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$.

Ausser diesen wurden mit in den Bereich der Untersuchung gezogen zunächst der Selensäurekalialaun, $K_2SeO_4\ Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, welchen ich direct in farblosen Würfeln aus einer mit Soda versetzten Lösung erhielt.

Ferner der Ammoniumchromalaun $(NH_4)_2SO_4\ Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, welchen ich gerade wie den Kaliumchromalaun accommodirte, mit welchem auch gute Ueberwachsungen mit kubischem und octaëdrischem Kalialaun gemacht wurden.

Die Accommodation des Thalliumchromalauns $Tl_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ gelang erst beim fünften Versuche.

Die Versuche über kubischen Thalliumalaun sind noch nicht beendigt, doch gedenke ich sie in nächster Zeit mittheilen zu können.

Aachen, im Februar 1880.

103. Th. Weyl und Bischoff: Ueber den Kleber.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Wie seit Beccari (1766) bekannt ist, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf fein gemahlenes Mehl Kleber. Dieser Körper gehört seinen Reactionen und seiner procentischen Zusammensetzung nach zu den Eiweissstoffen.

Ist nun der Kleber als solcher im Mehle präformirt oder entsteht derselbe erst unter dem Einflusse des Wassers aus einer „kleberbildenden Substanz?“

Bei der Untersuchung der Eiweissstoffe des Weizenmehls fand der eine von uns [1]) hauptsächlich eine Globulinsubstanz, welche er

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chem. I, 96.

nach ihren dem Myosin des Muskels ähnlichen Verhalten als Pflanzenmyosin bezeichnete.

Dieses Pflanzenmyosin musste die Muttersubstanz des Klebers sein, da im Weizenmehle neben ihr andere Eiweissstoffe, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge existiren.

Wurde nun mit Hülfe einer circa fünfzehnprocentigen Steinsalzlösung das Mehl so lange extrahirt, bis im Extracte kein Eiweiss mehr nachzuweisen war, so gab der mit Wasser zerknetete Mehlrückstand keinen Kleber.

Dass der sich leicht ergebende Controllversuch ein positives Resultat lieferte, ist selbstverständlich.

Bei Anwendung anderer Extractionsflüssigkeiten (sehr verdünnte Sodalösung, Salzsäure von 0.1 pCt.) blieb das Resultat das gleiche.

War die Globulinsubstanz extrahirt, so fand Kleberbildung nicht statt.

Es kam nun weiter darauf an, die Entstehung des Klebers aus der Globulinsubstanz unter dem Einflusse des Wassers durch eine plausible Hypothese zu erklären, um an der Hand dieser die Erscheinungen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Es lag nahe, die Kleberbildung mit der Fibrinbildung in Parallele zu stellen. Wie diese nach den Arbeiten von Brücke, Al. Schmidt und O. Hammarsten durch Einwirkung eines Fermentes auf die Globulinsubstanzen des Blutes bei Gegenwart von Wasser entsteht, so könnte bei der Kleberbildung ein im Mehle enthaltenes Ferment bei Gegenwart von Wasser die Kleberbildung veranlassen.

Der Versuch zeigte, dass die Kleberbildung durch all die Bedingungen verhindert wird, welche die Wirksamkeit der Fermente überhaupt verhindern.

Rührten wir von gleichen Mengen (circa 250 g) desselben Mehls die eine Portion mit Steinsalzlösung von ca. 20 pCt. an, die andere Portion mit dem gleichen Volum Wasser, so erhielten wir aus der ersten Portion Kleber, aus der letzten Portion keinen Kleber. Wurde dann die mit Steinsalz angerührte Portion mit einem grossen Ueberschusse von Wasser versetzt, so entstand auch aus dieser Kleber.

Grosse Salzmengen verhindern also die Kleberbildung. In gleicher Weise wie Kochsalz wirken Magnesium- und Natriumsulfat.

Die Extraction des hypothetischen Fermentes führte nicht zu sicheren Resultaten.

Wir liessen Mehl mit dem gleichen Gewichte Alkohol von 90 pCt. verschieden lange Zeit (in einem Falle 4 Monate, dann mehrmals 3—4 Wochen, häufiger nur 8—10 Tage) im verschlossenen Gefässe stehen. Dasselbe wurde öfter umgeschüttelt.

Das gelb gefärbte Alkoholextract wurde abgegossen.

Der durch Auspressen und Verdunstung [1]) bei gewöhnlicher Temperatur von Alkohol befreite Rückstand lieferte, nachdem er mit Wasser angerührt war, wenig oder gar keinen Kleber.

Offenbar war die Globulinsubstanz durch den Alkohol zum grössten Theile bereits coagulirt.

Es wurde nun das filtrirte Wasserextract dieses Mehlrückstandes mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol gefällt. Wir erhielten so ein weisses, amorphes Pulver. Dasselbe war im Wasser zum Theil löslich.

Brachten wir einige Tropfen dieser wässerigen Lösung mit der des Pflanzenmyosins in zehnprocentiger Kochsalzlösung zusammen, so erhielten wir wohl einige Male Eiweissgerinsel. Dass dieselben aber aus Kleber bestanden, wagen wir nicht zu behaupten. Wir besitzen ja leider keine scharfen Reactionen zur Erkennung dieses Eiweisskörpers.

Auch nach der von Erlenmeyer angegebenen Methode erhielten wir kein sicherer wirkendes Ferment.

Noch ein Versuch sei kurz erwähnt.

Wir erwärmten circa 250 g Mehl unter häufigem Umrühren 48—96 Stunden hintereinander auf den Coagulationspunkt des Pflanzenmyosins (60°). Dann wurde das Mehl in zwei gleiche Portionen getheilt. Die eine Portion lieferte mit Wasser zusammengebracht wenig oder gar keinen Kleber.

Zur anderen Portion wurde 1—2 g nicht erwärmten Mehles gesetzt und dann Wasser hinzugefügt. Auch in dieser zweiten Portion bildete sich nur sehr wenig Kleber.

Durch das Erwärmen war die „kleberbildende“ Substanz coagulirt worden [2]). Es konnte sich also kein Kleber bilden.

Es kann in dem coagulirten Mehl aber der Fermentmangel nicht gewesen sein, welcher die Kleberbildung verhinderte. Denn aus Portion II erhielten wir bei Zufügung nicht coagulirten Mehles nicht mehr Kleber als in Portion I.

Unsere Versuche, die wir fortzusetzen gedenken, machen es also wahrscheinlich, dass bei der Kleberbildung das Myosin betheiligt ist und dass sich der Kleber nicht präformirt im Mehle findet. Ein Ferment dürfte bei Gegenwart von Wasser die „kleberbildende Substanz“ in Kleber überführen.

---

[1]) Hierbei leisteten uns Teller aus ungebranntem Porzellan gute Dienste.

[2]) Vielleicht war ein Theil des Myosins der Coagulation entgangen. Daher die geringe Kleberbildung.

104. Ernst Schmidt: Zur Kenntniss des Daturins.

(Eingegangen am 28. Februar 1880.)

In dem letzten Heft dieser Berichte (S. 256) findet sich eine Notiz von Hrn. A. Ladenburg über die Identität von Daturin und Hyoscyamin, deren Nachweis demnächst veröffentlicht werden soll. Seit längerer Zeit mit einer vergleichenden Untersuchung von Daturin und Atropin beschäftigt, erlaube ich mir die bis jetzt gewonnenen Resultate kurz mitzutheilen.

Nach den Untersuchungen von Planta (Ann. Chem. Pharm. 74, S. 252) sind die Basen Atropin und Daturin identisch, nach den Angaben von Poehl (Chem. Centrbl. 1878, 108) dagegen von einander verschieden, und zwar soll sich diese Verschiedenheit einestheils in dem Verhalten gegen das polarisirte Licht, anderntheils in dem Verhalten gegen Platinchlorid und gegen Pikrinsäure bemerkbar machen. Da ferner auch das Daturin stärker mydriatisch wirken soll, als das Atropin, so schien es mir von Interesse zu sein, diese beiden Basen in ihren Eigenschaften und in ihren Zersetzungsprodukten mit einander zu vergleichen.

Als Material zu diesen Untersuchungen dienten Atropine und Daturine, welche von Gehe, Schuchardt und Trommsdorff bezogen waren und zuletzt Basen, die ich mir im Laufe des letzten Sommers und Herbstes selbst bereitet habe. Bei den käuflichen Basen ist es mir bis jetzt nicht gelungen eine chemische Verschiedenheit nachzuweisen. Dasselbe Verhältniss scheint auch zwischen dem selbstbereiteten Atropin und Daturin obzuwalten, jedoch sind die Untersuchungen mit letzterem Materialen, ebenso die optischen und krystallographischen Vergleiche noch nicht zum Abschlusse gediehen.

Atropin und Daturin von Trommsdorff schmolzen übereinstimmend bei 115.5°. Ladenburg giebt für Trommsdorff'sches Atropin ebenfalls den Schmelzpunkt 115.5° an, für reinstes Handelsprodukt dagegen 113.5° [1]). Beide Präparate waren in ihrem Aeussern nicht zu unterscheiden; sie bildeten mehrere Millimeter lange, durchsichtige, glänzende Krystalle.

Atropin von Gehe, Schuchardt und aus hiesiger Sammlung schmolz bei 112.5°, nach je zweimaliger Umkrystallisation bei 114.5°. Daturin aus denselben Bezugsquellen schmolz bei 105—106°, nach nochmaliger Umkrystallisation bei 113.5—114.5°. Selbst dargestelltes Daturin schmolz bei 113.5°; ein Präparat, welches ich der Freundlichkeit des Hrn. Apotheker Dr. Hornemann verdanke, besitzt einen Schmelzpunkt von 114—114.5°.

[1]) Diese Berichte XII, 942 und 948.

Sämmtliche Atropine und Daturine, die ich zu obigen Bestimmungen benutzte, besassen die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$.

Alle bis jetzt von mir geprüften Atropinsorten erwiesen sich als optisch activ; sie drehten den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links. Am schwächsten war die Ablenkung der Trommsdorff'schen Präparate (spiessige Krystalle bis zu 0.5 und 0.6 cm Länge), deren mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung (1 : 10) nur 0.6 Grade nach links drehte.

Das Daturin von Gebe (Schmelzp. 106.5°), von Schuchardt (Schmelzp. 105°), von Hornemann (Schmelzp. 114—114.5°) und selbst bereitetes (Schmelzp. 113.5°) drehten sämmtlich schwächer oder stärker nach links.

Nach Buignet (Jahresb. 1861, 49) ist Atropin schwach links drehend, nach Poehl (l. c.) dagegen inactiv.

Nach den Beobachtungen letzteren Forschers soll dagegen Daturin schwach linksdrehend sich verhalten. Im Gegensatze zu der Beobachtung Poehl's und der meinigen, erwies sich das Trommsdorff'sche Daturin (Schmelzp. 115.5°) in einer Lösung von verdünntem Alkohol (1 Thl. Daturin, 10 Thl. verdünntem Alkohol) als inactiv.

Ob die beobachtete optische Activität dem Atropin und dem Daturin wirklich eigenthümlich ist, wie es den Anschein hat, oder ob dieselben nur einer geringen, selbst die Bildung grosser Krystalle (Schmelzp. 114—115.5°) nicht beeinträchtigender Beimengung zu zuschreiben ist, sollen die mich gegenwärtig beschäftigenden weiteren Untersuchungen mit selbst dargestellten Basen entscheiden.

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass die Platindoppelsalze des Atropins und Daturins, entgegen den vorliegenden Angaben, sich leicht in sehr schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten lassen. Zu diesem Zweck ist es nur erforderlich die verdünnte Lösung derselben freiwillig an der Luft verdunsten zu lassen. Auf diese Weise habe ich vom Atropin- und vom Daturinplatinchlorid Krystalle von mehreren Millimetern Durchmesser erhalten, welche weder in dem Aussehen, noch in der Art der Abscheidung, noch in der Zusammensetzung $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2PtCl_4$, noch in den Schmelzpunkten unter Zersetzung bei 207 — 208°, irgend welche Verschiedenheiten beobachten lassen.

Aus diesen Doppelsalzen habe ich die Basen abermals abgeschieden, jedoch dieselben bisher noch nicht in den optischen Verhalten näher studiren können.

In analoger Weise lassen sich auch die Golddoppelsalze des Atropins und Daturins, allerdings in weniger schön ausgebildeten Krystallen, erhalten. Ich habe dieselben bis jetzt nur in rosettenförmiger Gruppirung oder in moosförmiger Verzweigung zur Ab-

scheidung gebracht. Die Zusammensetzung beider Salze entspricht der Formel $C_{17} H_{23} NO_3 . HCl + Au Cl_3$.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich Atropin und Daturin vollkommen gleich.

Je 0.5 ccm der salzsauren Lösung beider Basen erlitt durch Platinchloridlösung (1:20) keine Fällung, ebenso wenig durch einen Tropfen Pikrinsäurelösung. Wurde jedoch von letzterem Reagens mehr zugefügt, so entstand in beiden Lösungen eine starke, gelbe Fällung, die beim Stehen sich in gelbe Krystallblättchen verwandelte. Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Cadmiumjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium verursachten starke Fällungen. Der rothbraune, durch Jod-Jodkalium verursachte Niederschlag verwandelte sich alsbald in blaugrüne, metallglänzende Krystalle eines Perjodids.

In je 0.5 ccm der 1:1000 verdünnten salzsauren Atropin- und Daturinlösung erzeugten Platinchlorid und Pikrinsäure keine Fällung mehr, wohl aber die übrigen, oben erwähnten Reagentien. Bei einer Verdünnung von 1:10000 (je 1 ccm) gaben nur Jod-Jodkalium und Phosphomolybdänsäure Fällungen; Phosphowolframsäure verursachte eine schwache Trübung; die übrigen oben erwähnten Reagentien bewirkten keine Veränderung. Dieselben Erscheinungen, wie bei 1:10000, liessen sich auch noch in einer Verdünnung von 1:100000, für je 1 ccm Lösung, beobachten.

Durch 12—13 stündiges Kochen mit Barythydratlösung wurden Atropin und Daturin in Tropine u. Atropasäuren zerlegt. Die aus beiden Basen abgeschiedenen Säuren zeigten weder in dem Ausseren, noch in der Art der Abscheidung, noch in der Zusammensetzung $C_9 H_8 O_2$, noch in den Schmelzpunkten 106.5°, Verschiedenheiten, so dass die aus Daturin gewonnene Säure wohl mit der aus Atropin entstehenden Atropasäure identisch ist.

Eine gleiche Uebereinstimmung, wie zwischen jenen beiden Säuren, waltet auch zwischen den aus Daturin und Atropin erhaltenen Tropinen ob. Beide Tropine resultirten aus wasserfreiem Aether als seideglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 63° (Kraut giebt für Tropin aus Atropin den Schmelzpunkt 61.2° an). Die Zusammensetzung der beiden freien Basen habe ich wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht ermittelt, wohl aber die der Platin- und Golddoppelsalze. Die Tropinplatinchloride und Atropin und Daturin scheiden sich in gleicher Weise, entsprehend den Angaben von Kraut und Lossen über Tropinplatinchlorid des Atropins, in grossen, rothen, wohlausgebildeten Krystallen ab, die in der Art der Abscheidung und dem Aussehen keine Verschiedenheit erkennen lassen. Die Zusammensetzung beider

Salze wurde als $(C_8 H_{15} NO . HCl)_2 Pt Cl_4$ ermittelt. Der Schmelzpunkt beider Salze liegt bei 198 — 200° (unter Zersetzung).

Die Golddoppelsalze beider Tropine scheiden sich bei langsamer Verdunstung in grossen, gelben, tafelförmigen Krystallen ab, deren Analyse die Formel $C_8 H_{15} NO . HCl + Au Cl_3$ ergab. Beide Salze sind in ihrem Aeusseren nicht zu unterscheiden; sie schmelzen unter Zersetzung bei 210 — 212°. Auf das optische Verhalten sind die Zersetzungsprodukte des Atropins und Daturins bis jetzt noch nicht geprüft worden.

Die Einzelheiten dieser Untersuchungen werde ich demnächst in einer ausführlichen Mittheilung veröffentlichen.

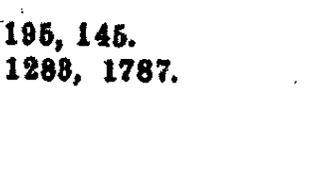
Halle a./S., Universitätslaboratorium, 26. Febr. 1880.

---

105. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Künstliche Bildung der Tropasäure.

(Eingegangen am 28. Februar 1880.)

In ihren Untersuchungen „über die Atropa- und Isatropasäure“ [1]) gelangen Fittig und Wurster zu dem Schlusse, dass der Tropasäure die Formel



zuzuschreiben sei. Die Formel

geben sie der von ihnen durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Atropasäure,

und nachherigen Austausch des Bromatoms der so entstehenden Bromhydratropasäure gegen Hydroxyl dargestellten Atrolactinsäure.

War diese Ansicht über die Constitution der Tropasäure richtig, so konnte man hoffen, sie durch Oxydation der Hydratropasäure,

mit übermangansaurem Kali zu erhalten. Richard Meyer [2]),

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 145.
[2]) Diese Berichte XI, 1288, 1787.

R. Meyer und A. Baur[1]), W. v. Miller[2]) und S. Tanatar[3]) gelang es, auf diese Weise eine Reihe von Säuren, welche die CH-Gruppe — die aromatischen in der Seitenkette — enthielten, zu hydroxyliren. Die CH-Gruppe enthält auch die Hydratropasäure in der Seitenkette, und es musste für uns, die wir uns die Aufgabe der Synthese der Tropasäure stellten, von grossem Interesse sein, einen Versuch der Hydroxylirung erstgenannter Säure nach der angegebenen Methode anzustellen.

Wir lösten daher 9 g Hydratropasäure in der dreissigfachen Menge Natronlauge vom spec. Gew. 1.19 und trugen unter Erwärmung auf dem Wasserbade eine conc. Lösung von 6 g übermangansaurem Kali portionenweise mit der Vorsicht ein, dass wir mit dem Zusetzen neuer Mengen warteten, bis vollständige Entfärbung der vorher zugesetzten eingetreten war. Diese geht nun, namentlich bei den letzten Portionen, sehr träge vor sich, so dass die Operation mehrere Tage in Anspruch nahm. Wir filtrirten vom abgeschiedenen Manganniederschlage ab, verdünnten mit Wasser und säuerten mit Schwefelsäure an. Es entstand nur eine geringe Trübung. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers die entstandene Säure als zum grössten Theile nach einiger Zeit erstarrendes Oel. Nachdem sie durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von beigemengter Hydratropasäure gereinigt worden war, concentrirten wir die wässerige Lösung so stark, dass bereits der grösste Theil der Säure sich während des Eindampfens als Oel abschied. Wir liessen jetzt krystallisiren. Die nur sehr wenig gefärbten Krystalle wurden durch Filtration getrennt, durch Abwaschen mit Ligroïn von etwas anhaftendem Oel befreit und bei ca. 80° getrocknet. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus den über 100° siedenden Antheilen des käuflichen Ligroïns war die Säure rein. Aus der heiss gesättigten Lösung fällt sie zunächst ölig, krystallisirt aber bald in kleinen, farblosen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels, sowie durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroïn können Nadeln von beträchtlicher Grösse erhalten werden. Sie schmilzt bei 93.5—94°, hat also den Schmelzpunkt der Atrolactinsäure. Auch in allen übrigen Eigenschaften erwies sie sich mit Atrolactinsäure identisch. Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	64.92 pCt.	65.05 pCt.
H	5.83 -	6.03 - .

Fittig und Wurster haben gefunden, dass Atrolactinsäure aus Wasser mit Krystallwasser krystallisire. Sie verliert dasselbe im Ex-

[1]) Diese Berichte XII, 2288.
[2]) Diese Berichte XI, 1526, 2216; XII, 1542 u. 1544.
[3]) Diese Berichte XII, 2293; XIII, 159.

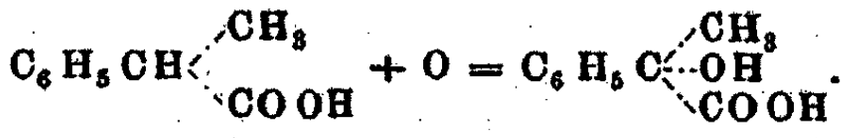
siccator über Schwefelsäure bis auf ein halbes Molekül, welches sie bei 80—85° abgiebt. Zum Vergleiche krystallisirten wir einen kleinen Theil der reinen Säure aus Wasser um. Sie war darin in der Kälte leicht, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich. Mit den so gewonnenen Krystallen wurde, nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet worden waren, eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Sie verloren bei 81° 5.16 pCt. Wasser, die Formel $C_9H_{10}O_3$, $\frac{1}{2}H_2O$ verlangt 5.14 pCt.

Hierdurch halten wir es für erwiesen, dass aus Hydratropasäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung Atrolactinsäure entsteht.

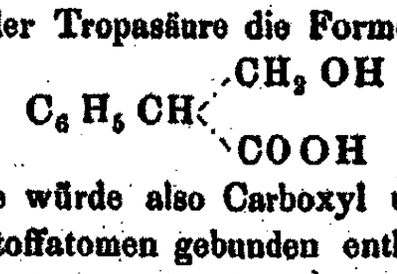
Die Untersuchungen von Richard Meyer machen es nun in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei der oben erwähnten Hydroxylirung von Säuren durch directe Oxydation die Hydroxylgruppe an die Stelle des Wasserstoffatomes der CH-Gruppe tritt. Wir halten daher die Formel



für die Atrolactinsäure derjenigen von Fittig und Wurster gegenüber für wahrscheinlicher. Die beschriebene Bildung der Atrolactinsäure geht unter Zugrundelegung derselben nach folgender Gleichung vor sich:



Demnach würde der Tropasäure die Formel



zuzuschreiben sein; sie würde also Carboxyl und Hydroxyl an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden enthalten. In Anbetracht dessen schien uns der Aufbau der Tropasäure durch einen Schritt aus bereits synthetisch dargestellten Körpern nach den bis jetzt bekannten synthetischen Methoden wenig Aussicht auf Erfolg zu haben; wir glaubten einen indirecteren Weg einschlagen zu sollen. Von diesem Gesichtspunkte aus glaubten wir uns der Lösung unserer Aufgabe bereits wesentlich näher gebracht, wenn es uns gelang, die Atrolactinsäure in Tropasäure überzuführen. Es waren dadurch Atropasäure, Hydratropasäure, Atrolactinsäure und Tropasäure in eine solche Verbindung gebracht, dass der synthetische Aufbau irgend einer der genannten Säuren die Synthese aller anderen mit in sich schloss. Die Ueberführung der Atrolactinsäure in Tropasäure ist uns denn auch

gelungen durch Umwandlung der Atrolactinsäure in Atropasäure und dieser in Tropasäure.

Wir hatten uns durch einen Vorversuch bald überzeugt, dass wenn man Atrolactinsäure mit mässig verdünnter Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler kocht, sodann mit Wasser verdünnt und destillirt, mit den Wasserdämpfen kleine Mengen von Atropasäure übergehen. Kocht man die rückständige, also concentrirtere Salzsäure enthaltende Lösung längere Zeit am Rückflusskühler, so können ziemliche Mengen Isatropasäure erhalten werden.

Nach den Untersuchungen von Fittig und Wurster wird Atropasäure bereits durch längeres Kochen mit Wasser in Isatropasäure verwandelt; es schien daher wahrscheinlich, dass der Bildung der letzteren, diejenige der ersteren vorausgeht. Da es für uns von Interesse war, speciell Atropasäure in etwas grösserer Menge aus Atrolactinsäure zu gewinnen, stellten wir einen anderen Versuch in folgender Weise an: Wir übergossen 0.72 g durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser vollständig gereinigter Atrolactinsäure in einem Kolben mit etwas Salzsäure, füllten etwa das zehnfache Volumen Wasser nach und destillirten auf ein kleines Volumen ab, ersetzten das verdampfte Wasser und destillirten von Neuem u. s. f. Die Atropasäure wurde den Destillaten mit Aether entzogen. Es zeigte sich dabei, dass Atrolactinsäure von verdünnter Salzsäure sehr wenig angegriffen wird. Man erhält erst verhältnissmässig reichliche Mengen von Atropasäure, soweit solche eben bei der Schwerflüchtigkeit dieser Säure mit den Wasserdämpfen überhaupt zu erhalten sind, wenn man die Salzsäurelösung bei den jeweiligen Destillationen soweit concentrirt, dass bereits reichliche Mengen Salzsäure mit den Wasserdämpfen übergehen. Aus den angewandten 0.72 g Atrolactinsäure erhielten wir 0.44 g Atropasäure, wie sie, nur wenig verunreinigt, nach dem Abdestilliren des Aethers der ätherischen Auszüge zurückbleibt. Dabei muss bemerkt werden, dass wir die langwierigen Destillationen mit Salzsäure eher abbrachen, als die mögliche Ausbeute an Atropasäure erschöpft war. Die erhaltene Säure krystallisirte aus verdünntem Alkohol in den für die Atropasäure charakteristischen Formen, zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 106° und gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C	73.38 pCt.	72.98 pCt.
H	5.70 -	5.41 - .

Die Atrolactinsäure wird daher durch Salzsäure nach folgender Gleichung zerlegt:



Durch diese Versuche ist selbstverständlich auch die von Fittig[2]) angeregte Frage nach der Identität oder Nichtidentität der Atrolactinsäure mit der Glaser'schen Phenylmilchsäure erledigt. Die letztere geht bekanntlich durch die Einwirkung von Salzsäure leicht in Zimmtsäure über; die beiden Säuren sind also nicht identisch.

Von der Atropasäure gelangten wir zur Tropasäure durch Addition von unterchloriger Säure und Reduction der so entstandenen Chlortropasäure.

Die Chlortropasäure stellt man nach unseren Erfahrungen am besten in folgender Weise dar:

Man verschafft sich durch Einleiten von Chlor in unter Wasser befindliches, aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd eine mässig concentrirte Lösung von unterchloriger Säure, die man durch Filtration durch Glaswolle von den ungelösten Quecksilberverbindungen befreit. Diese Lösung giebt man in kleinen Portionen zu fein gepulverter, mit der zwanzigfachen Menge Wasser überschichteter Atropasäure. Man schüttelt fleissig um und wartet mit dem Zusetzen neuer Mengen, bis die vorher angewandten vollständig aufgebraucht sind. Durch Prüfen mit Lackmuspapier kann man sich davon leicht überzeugen, da bereits sehr kleine Mengen unterchloriger Säure auf den Pflanzenfarbstoff bleichend wirken. Es gelingt auf diese Weise, die Atropasäure nach und nach als Chlortropasäure in Lösung zu bringen. Einen letzten Rest von Atropasäure lässt man am besten intact. Versucht man nämlich alle Säure in Lösung zu bringen, so tritt ein die Schleimhäute stark reizendes Oel in etwas grösserer Menge auf, dessen Bildung im anderen Falle fast gänzlich vermieden wird[3]). Man versetzt nun, Vorsichts halber, um etwa noch vorhandene kleine Mengen unterchloriger Säure zu zerstören, noch mit etwas schwefliger Säure und lässt längere Zeit stehen. Man giebt dann etwas Schwefelsäure zu, filtrirt und zieht das Filtrat mit Aether aus. Der Aether nimmt neben

---

[1]) Gegen Basen ist die Atrolactinsäure übrigens sehr beständig, wie schon aus der oben von uns beschriebenen Darstellung in Gegenwart von concentrirter Natronlauge in der Wärme hervorgeht. Wir erhitzten Atrolactinsäure, um sie event. auf diese Weise in Atropasäure überzuführen, mit concentrirtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre. Nach 2stündigem Erhitzen auf 120° war keine Veränderung bemerkbar. Nach 2stündigem Erhitzen auf 140—150° trat deutlich der Geruch nach Acetophenon auf; im Wesentlichen war jedoch auch bei dieser Temperatur die Säure unverändert geblieben.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 155.

[3]) Ein gleiches, zähflüssiges, die Schleimhäute stark reizendes Oel entsteht, wenn man Atropasäure in eine wässrige Lösung von überschüssiger, unterchloriger Säure einträgt und längere Zeit damit stehen lässt. Wir haben dasselbe nicht weiter untersucht.

dem Reactionsprodukte viel Quecksilber auf. Man löst deshalb den nach der Destillation des Aethers bleibenden Rückstand in Wasser und fällt das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Man filtrirt vom Schwefelquecksilber ab, erwärmt zur Vertreibung der grössten Menge des gelösten Schwefelwasserstoffs und zieht wieder mit Aether aus. Destillirt man diesen zum grössten Theile ab und lässt den letzten Rest freiwillig verdunsten, so bleibt die Chlortropasäure gut krystallisirt und fast rein zurück. Die Verunreinigung der Chlortropasäure besteht wohl fast nur aus etwas Atropasäure. Man kann sie leicht vollständig reinigen, indem man sie fein pulverisirt und mit kaltem Benzol, worin sie schwer löslich ist, abwäscht. Wir erhielten auf diese Weise aus 6 g Atropasäure 6.5 g Chlortropasäure, von denen nach dem Behandeln mit Benzol noch 5.5 g blieben. Die Chlortropasäure schmilzt bei 128—130°. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9ClO_3$
C	54.27 pCt.	53.90 pCt.
H	4.51 -	4.49 - .

Da wir aus dieser gechlorten Säure durch Reduction Tropasäure erhielten, so ist die Addition von unterchloriger Säure an Atropasäure nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_5C\begin{matrix}CH_2\\COOH\end{matrix} + ClOH = C_6H_5CCl\begin{matrix}CH_2OH\\COOH.\end{matrix}$$

Die Reduction der Chlortropasäure bereitete uns merkwürdiger Weise längere Zeit Schwierigkeiten. Wir suchten sie Anfangs in der gewöhnlichen Weise durch in die wässrige Lösung der Chlortropasäure eingetragenes Natriumamalgam zu bewirken. Trotz verschiedener Abänderungen in der Anstellung des Versuches erhielten wir regelmässig ein Produkt, das wir zwar nicht vollständig gereinigt haben, dessen Schmelzpunkt aber offenbar höher liegen musste, als der der Chlortropasäure, während Tropasäure ca. 10° niedriger schmilzt. So erhielten wir beispielsweise, als wir in eine verdünnte, wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach die vierfache Menge des theoretisch nöthigen Natriumamalgams eintrugen und das Reductionsmittel 24 Stunden wirken liessen, ein Produkt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 123—134° schmolz, — Chlortropasäure schmilzt bei 128—130°. Als wir diesen Körper nach der unten beschriebenen Methode, durch welche uns die Darstellung der Tropasäure gelang, weiter zu reduciren suchten, so fing er zwar bei niedrigerer Temperatur an zu schmelzen — offenbar indem die demselben wohl noch beigemengte Chlortropasäure in Tropasäure übergeführt wurde — die letzten Antheile schmolzen jedoch wieder über 130°. Wir haben dieses merkwürdige Verhalten der Chlortropasäure bis jetzt noch nicht weiter verfolgt.

Die Reduction gelingt leicht und glatt in stark alkalischer Lösung durch Zinkstaub und Eisenfeile. Wir trugen die Chlortropasäure in die zehnfache Menge concentrirter Kalilauge nach und nach ein und setzten der kalischen Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile zu. Um sicher vollständige Reduction herbeizuführen, liessen wir das Reductionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit und setzten während dieser Zeit noch einige Male kleine Mengen desselben zu, so dass stets Wasserstoffentwickelung sichtbar war. Es wurde sodann mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit kohlensaurem Natron das Zink gefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Zink wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt nach dem Abdestilliren eine krystallinische Säure, welche nach dem Abpressen und Trocknen bei 106—112° schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte sie den Schmelzpunkt der Tropasäure, nämlich 117—118°. Auch ihre sonstigen Eigenschaften charakterisirten sie als solche. Sie war in kaltem Wasser leicht löslich, in heissem fast in jedem Verhältniss. Aus heiss gesättigten Lösungen fiel sie in Nadeln aus, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirte sie in kleinen Täfelchen. Ueberdies lieferte die Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	65.07	C	65.05 pCt.
H	5.83	H	6.03 - .

Es war also durch Behandeln der Chlortropasäure mit Kalilauge, Zinkstaub und Eisenfeile Reduction nach folgender Gleichung eingetreten:

$$C_6H_5CCl\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix} + 2H = C_6H_5CH\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix} + HCl$$

Nach den vorstehend beschriebenen Untersuchungen ist es uns also gelungen, der Reihe nach die Hydratropasäure, die Atrolactinsäure, die Atropasäure und die Tropasäure in genetischen Zusammenhang zu bringen. Für die vollständige Lösung unserer Aufgabe erübrigt uns noch die synthetische Darstellung einer der drei erstgenannten Säuren. Wir haben denn auch bereits eine ziemliche Anzahl von Versuchen angestellt, welche theils den Aufbau der Hydratropasäure, theils den der Atrolactinsäure bezweckten, leider ohne bis jetzt zu dem gewünschten Resultate gelangt zu sein. Doch sind unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen. Wir behalten uns vor, dieselben fortzusetzen und werden uns erlauben, der Gesellschaft s. Z. über das Ergebniss Mittheilung zu machen.

106. A. Ladenburg u. G. Meyer: Ueber das Daturin.

(Eingegangen am 28. Februar 1880.)

Auf Grund einer Arbeit von Planta[1]) wird angenommen, dass das Daturin mit dem Atropin identisch sei. Nun sprechen allerdings Planta's Untersuchungen dafür, dass die beiden Alkaloide dieselbe Zusammensetzung haben, allein sie genügen nicht, um eine Identität derselben nachzuweisen. So giebt dieser anerkannte Forscher z. B. an, dass das Daturingold zwischen 90 und 100° schmelze, während er den Schmelzpunkt des Atropingoldes ganz richtig bei 135° findet. Er erwähnt ferner, dass die Schmelzpunkte der freien Basen nahezu übereinstimmend bei 88 resp. 90° liegen. Da nun aber neuerdings festgestellt worden ist, dass das Atropin erst bei 113.5° schmilzt, so schien eine erneute Untersuchung des Daturins geboten.

Dasselbe wurde in ziemlich reinem Zustande von Merck in Darmstadt bezogen, als ein kaum krystallinisches, weisses, bei 90—95° schmelzendes, Pulver. Der Versuch, es ähnlich wie Atropin durch Lösen in wenig Alkohol und Eingiessen dieser Lösung in Wasser zu reinigen, ergab eine gallertartige Masse, die sich nur langsam in ein Aggregat feiner Nadeln verwandelte, eine Erscheinung, die niemals beim Atropin beobachtet wird. Der Schmelzpunkt dieses Präparats lag schon über 100°. Eine Wiederholung dieses Versuchs ergab nur so geringe Ausbeute, dass diese Methode zur Reinigung als unpraktisch verlassen wurde.

Nun wurde eine grössere Menge des Alkaloids in das Golddoppelsalz umgewandelt, welches erst ölig ausfiel, aber sehr bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde dasselbe in goldgelben, glänzenden Blättern erhalten, welche ganz das Aussehen des Hyoscyamingoldes zeigten und auch denselben Schmelzpunkt, 159°, besassen. Die Analyse dieses Goldsalzes ergab:

	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$	Gefunden
C	32.48	32.52
H	3.82	3.99.

Das Goldsalz wurde durch Schwefelwasserstoff von Gold befreit und das gewonnene Chlorhydrat in ziemlich concentrirter Lösung durch kohlensaures Kali gefällt. Der Niederschlag wurde durch Chloroform aufgenommen und dieses verdunstet. Es hinterblieb eine harte, krystallinische Masse, welche nach dem Trocknen auf dem Wasserbad bei 105—106° schmolz. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe aus heissem Toluol umkrystallisirt, wo sie sich beim Erkalten in Nadeln ausschied. Nach längerem Trocknen bei 100° schmolz das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 252.

Präparat bei 105—108°. Der Schmelzpunkt des Hyoscyamins liegt bei 108.5°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3$	Gefunden
C	70.58	70.47
H	7.96	8.33.

Auch in den qualitativen Reactionen zeigt sich zwischen Daturin und Hyoscyamin kein Unterschied. Pikrinsäure bewirkt in der sauren Lösung einen öligen, sofort zu rechtwinkligen Plättchen erstarrenden Niederschlag, Tannin nur eine geringe Trübung, während nach dem Neutralisiren ein dicker, weisser Niederschlag gebildet wird; Jod in Jodkalium erzeugt ein kaum krystallinisches, braunes Pulver, durch Kaliumquecksilberjodid wird eine weisse, käsige Fällung gebildet, während Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Ferrocyankalium in verdünnten Lösungen keine Niederschläge geben.

Wir glauben darauf hin die Identität von Daturin mit Hyoscyamin und Duboisin behaupten zu dürfen.

Es ist immerhin interessant zu sehen, dass nur zwei stark mydriatisch wirkende Alkaloide: Atropin und Hyoscyamin in der Natur vorkommen, welche untereinander isomer sind und sich ganz ausserordentlich nahestehen.

---

107. Ferd. Tiemann: Ueber aromatische Amidosäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXI; vorgetragen vom Verfasser.]

Die in der Kohlenstoffseitenkette amidirten aromatischen Säuren sind bisher nur wenig studirt worden. Bis vor Kurzem war nur ein Repräsentant dieser Körperclasse, nämlich das häufig untersuchte Tyrosin (die Paroxyphenylamidopropionsäure) bekannt. Vor etwas mehr als einem Jahre hat E. Posen[1]) aus Brombydrozimmtsäure und Ammoniak die Phenylamidopropionsäure, und O. Stöckenius[2]) aus Phenylbromessigsäure und Ammoniak die Phenylamidoessigsäure dargestellt. Die letztere ist, soweit die Stellung des Ammoniakrestes zu der Carboxylgruppe in Frage kommt, unzweifelhaft dem Glycocoll, Alanin und Leucin analog zusammengesetzt; von der soeben erwähnten Phenylamidopropionsäure, sowie von dem Tyrosin ist dies in hohem Grade wahrscheinlich.

Die genannten Amidosäuren der fetten Reihe lassen sich leicht mittels der bekannten Reaction darstellen, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure und Blausäure auf Aldehydammoniake voll-

---

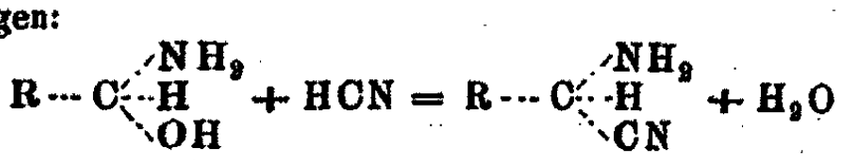
[1]) Ann. Chem. Pharm. CXCV, 148.
[2]) Diese Berichte XI, 2002.

zieht und welche A. Strecker[1]) zur Entdeckung des Alanins geführt hat.

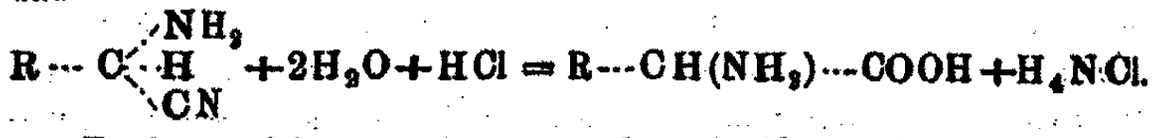
Eine analoge Reaction, nach welcher die den obigen Amidosäuren entsprechenden Oxysäuren gewonnen werden, geht bei dem Digeriren eines Gemisches aus Aldehyd, Blausäure und Salzsäure von statten. Sie ist weit früher von F. L. Winckler bei Gelegenheit der Darstellung von Mandelsäure aus blausäurehaltigem Benzaldehyd aufgefunden und von Justus v. Liebig[2]) alsbald richtig interpretirt worden. J. Wislicenus[3]) hat die Bedingungen kennen gelehrt, unter denen die Liebig-Winckler'sche Reaction auf die Aldehyde der fetten Reihe ausgedehnt werden kann, und auf diese Weise Milchsäure aus dem Aethylaldehyd gewonnen. Simpson und Gautier[4]) haben später die nämliche Reaction in ihren einzelnen Phasen verfolgt, zuerst Aethylaldehydcyanhydrin und durch Verseifen desselben Milchsäure dargestellt. Pinner und Bischoff[5]) haben darauf gezeigt, dass bei Anwendung der fertig gebildeten Cyanhydrine die Ausbeute an Milchsäuren weit besser, als bei dem directen Digeriren von Salzsäure, Blausäure und Aldehyden, wird.

Eine ähnliche Zergliederung der Strecker'schen Alaninreaction ist bis jetzt nicht ausgeführt worden. Man hat dieselbe auf die Aldehyde der aromatischen Reihe nicht ausgedehnt, weil diese Körper mit Ammoniak keine den aliphatischen Aldehydammoniaken entsprechende, sondern unter Austritt von Wasser alsbald condensirte Verbindungen geben.

Die Strecker'sche Reaction verläuft, wie nicht zu bezweifeln ist, nach den durch die folgenden allgemeinen Formeln ausgedrückten Gleichungen:



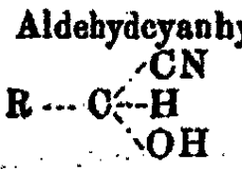
und



Es fragte sich nun, ob man zu dem Amidocyanid



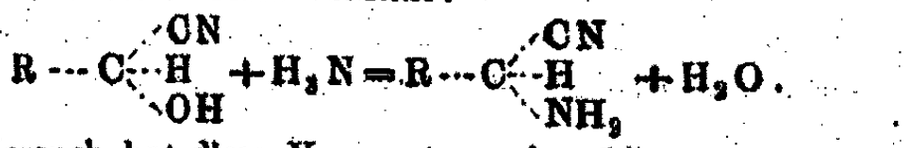
nicht noch besser von dem Aldehydcyanhydrin



---

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXXV, 27.
[2]) Ann. Chem. Pharm. XVIII, 319.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 22.
[4]) Bullet. soc. chim. VIII, 1867, 279
[5]) Diese Berichte V, 208.

aus, durch Digestion desselben mit Ammoniak, gelangen könne, da man eventuell erwarten durfte, dass sich dabei der durch die nachstehende Gleichung erläuterte Process vollziehe:



Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Die angeführte Abänderung der Strecker'schen Reaction ist, abgesehen von dem Einfluss derselben auf die Ausbeuten, von einigem Interesse, weil die Reaction in der veränderten Form auch auf die Aldehyde der aromatischen Reihe und, wie es scheint, selbst auf die Ketone ausgedehnt werden kann.

Durch die Güte meines Freundes, Hrn. A. Bannow, welcher mir für meine Versuche eine grössere Quantität von dem Cyanhydrin des Benzaldehyds zur Verfügung gestellt hat, bin ich in den Stand gesetzt worden, diese Frage nach der ersten der soeben angedeuteten beiden Richtungen alsbald weiter zu verfolgen.

Die nachstehenden Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. L. Friedländer ausgeführt.

Darstellung der Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5---CH(NH_2)---COOH$.

Wenn man 1 Mol. des Benzaldehydcyanhydrins mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Ammoniaks in einer geschlossenen Flasche ca. 8 Stunden bei 60—80° digerirt, so erhält man eine gelb gefärbte, kaum noch nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser ein gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Nach der durch Kochen mit Säuren bewirkten Umwandlung besteht derselbe zum grössten Theil aus dem Amidocyanid des Benzaldehyds. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure, so lange dadurch kein dauernder Niederschlag hervorgerufen wird, und kocht am Rückflusskühler, indem man von Zeit zu Zeit neue Mengen von Salzsäure hinzufliessen lässt. Nach etwa einer Stunde entfernt man den Kühler auf einige Zeit, damit aus der Flüssigkeit der vorhandene Alkohol abdampft, und setzt danach das Erhitzen noch 6—8 Stunden fort, bis die über einer harzigen Ausscheidung stehende Lösung sich bei dem Erkalten oder dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr erheblich trübt. Die Verseifung des zunächst gebildeten Amidocyanids ist dann beendigt. Man filtrirt nach dem Erkalten, dampft die Flüssigkeit, welche grössere Mengen von Salmiak enthält, auf ein geringes Volum ein und fällt die gebildete Amidosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit Wasser in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung durch Hinzufügen einer kleinen Menge

Bleiacetats entfärbt und von Spuren einer gelösten Bleiverbindung durch Einleiten einiger Blasen Schwefelwasserstoff befreit. Man erhitzt die Lösung bis das entstande Schwefelammonium vollständig verjagt ist, und fällt die Phenylamidoessigsäure nach dem Erkalten durch Essigsäure und Alkohol. Man gewinnt sie auf diese Weise sofort in chemisch reinem Zustande.

Die von uns untersuchte Verbindung zeigt die folgenden Eigenschaften: sie löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel, am besten auf Zusatz von Alkohol, in auf beiden Seiten zugespitzten, glänzenden Prismen, welche unter dem Mikroskop häufig als lang gestreckte, sechsseitige Tafeln erscheinen.

Die Amidosäure ist in Alkohol nur sehr wenig, etwas leichter in Aether löslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 256°. Beim Erhitzen im weiten Probirrohre sublimirt sie schon vor dem Schmelzen; steigert man dann die Temperatur, so destillirt ein Oel, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen, bereits unter 100° schmelzenden Masse erstarrt.

Bei der Destillation der Amidosäure mit Kalk erhält man ein deutlich nach Benzylamin riechendes Destillat, dessen wässerige Lösung sich auf Zusatz starker Kalilauge trübt und mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die bekannte Isonitrilreaction giebt.

Aus der wässerigen Lösung des Körpers scheidet sich auf Zusatz von Kupfersulfat und wenig Ammoniak eine in sternförmig gruppirten Spiessen krystallisirende Kupferverbindung ab; die unter sonst gleichen Bedingungen auf Zusatz von Bleiacetat entstehende, krystallinische Bleiverbindung fällt weniger leicht aus.

Aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak scheidet die Amidosäure sich beim Verdampfen im freien Zustande ab; durch Eindampfen der salzsauren Lösung erhält man die in derben Prismen krystallisirende chlorwasserstoffsaure Phenylamidoessigsäure. Dieselbe lässt sich, nachdem man sie von dem grössten Theil der anhaftenden Salzsäure mit Hülfe der Luftpumpe befreit hat, bei 100° trocknen, ohne verändert zu werden. Das trockne Salz löst sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu einer nur ganz gelinde getrübten Flüssigkeit.

Elementaranalyse der Phenylamidoessigsäure:

		Theorie	Versuch I	Versuch II
C_8	96	63.57	63.26	—
H_9	9	5.96	6.41	—
N	14	9.27	—	9.05
O_2	32	21.20	—	—
	151	100.00		

Bestimmung der Salzsäure in dem chlorwasserstoffsauren Salze:

	Berechnet	Gefunden
H Cl	19.46 pCt.	19.29 pCt.

Die beschriebenen Eigenschaften sind im Wesentlichen dieselben, welche O. Stöckenius von der von ihm untersuchten Amidosäure angiebt, es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass die auf verschiedene Weise dargestellten Verbindungen identisch sind.

Hr. Friedländer wird die Untersuchung der Phenylamidoessigsäure, sowie der Verbindungen fortsetzen, welche daraus bei den angedeuteten Zersetzungen entstehen.

In ihren Eigenschaften stimmt die Phenylamidoessigsäure vielfach mit dem Tyrosin, ja selbst dem Leucin überein.

Die Bildung von Benzoësäure und Benzaldehyd bei der Oxydation der Eiweisskörper [1]), sowie das Auftreten von Hydrozimmtsäure und Alphatoluylsäure bei der Fäulniss derselben [2]) deuten darauf hin, dass in den Proteïnsubstanzen auch Reste von Monosubstitutionsproducten des Benzols vorkommen.

Die bei der Einwirkung von Fäulnissfermenten glatt erfolgende Umwandlung des Tyrosins in Hydroparacumarsäure [3]) erklärt in einfacher Weise die Bildung einer Reihe von Disubstitutionsproducten des Benzols (Parakresol, Paroxybenzoësäure etc.) aus eiweissartigen Substanzen und macht es wahrscheinlich, dass die vorher erwähnten Monosubstitutionsproducte des Benzols ebenfalls aus zunächst gebildeten Amidosäuren entstehen.

Die Phenylamidoessigsäure und die Homologen derselben, um welche es sich in diesem Falle handeln würde, sind in dem durch Spaltung der Eiweisskörper erhaltenen Gemisch von Amidosäuren bis jetzt voraussichtlich nur deshalb nicht aufgefunden worden, weil diese Verbindungen zum Theil noch unbekannt oder doch bezüglich ihrer Eigenschaften noch nicht genügend definirt sind, und weil die zur Classe der Alanine gehörigen Amidosäuren der fetten und aromatischen Reihe, wie aus dem beschriebenen Verhalten der Phenylamidoessigsäure von Neuem hervorgeht, einander sehr ähnlich sind.

Ich werde versuchen, die Reihe der in der Seitenkette amidirten aromatischen Säuren mit Hülfe der obigen Reaction noch etwas weiter auszubauen, die Reaction in ihren einzelnen Phasen zu verfolgen und sie auch auf die Ketone auszudehnen.

---

[1]) Guckelberger, Ann. Chem. Pharm. LXIV, 89; siehe auch: Hlasiwetz und Habermann ibid. CLIX, 309.

[2]) E. und H. Salkowski, diese Berichte XII, 107 und 648.

[3]) E. Baumann, ibid. XII, 1450.

108. S. Gabriel und A. Deutsch: Ueber schwefelhaltige Derivate des Diphenyls.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.)
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXII.]

I. Derivate der Diphenylmonosulfonsäure.

Diphenylmonosulfonchlorid, $C_{12}H_9SO_2Cl$, lässt sich aus dem nach Engelhardt's und Latschinoff's Vorschrift[1]) bereiteten diphenylmonosulfonsaurem Kalium durch Behandeln mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorids erhalten: das Reactionsprodukt erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse, welche nach Auskochen mit Wasser einen Rückstand hinterlässt, der, mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Prismen vom Smp. 115° (unc.) liefert.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
S	12.67	12.89
Cl	14.06	13.95.

Es löst sich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Aus dem Diphenylsulfonchlorid wird durch mehrstündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° Diphenylmonosulfamid, $C_{12}H_9.SO_2NH_2$, gewonnen, welches bei 227 bis 230° schmilzt, aus absolutem Alkohol in kugligen Aggregaten feiner Nadeln anschiesst, die von Aether und Schwefelkohlenstoff leicht, von Wasser und Benzol fast gar nicht gelöst werden. Sie enthielten nach der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
S	13.99	13.73.

Diphenylmonosulfhydrat (Diphenylmercaptan), $C_{12}H_9.SH$, gewinnt man durch Reduction des Sulfonchlorids mit Zinn und Salzsäure und Abblasen des Reductionsproduktes mit Wasserdämpfen, wobei sich das Mercaptan im Kühlrohr zu einer schneeweissen Masse verdichtet, welche anfangs vollständig in Alkalien löslich ist, doch diese Eigenschaft, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, mehr und mehr verliert, indem es nach Art anderer Mercaptane in ein Disulfid übergeht (siehe unten). Zur Analyse diente die Bleiverbindung, welche durch Zusammengiessen heisser, essigsaurer Lösungen von Mercaptan und Bleiacetat in Gestalt dunkelrothbrauner, mikroskopischer Krystalle von der Formel $(C_{12}H_9S)_2Pb$ entsteht, für welche sich berechnet Pb 35.81; gefunden wurde 35.42 pCt.

Das Quecksilbermercaptid bildet eine weisse, krystallinische Fällung. Diphenylmercaptan löst sich in Alkohol, Eisessig und Aether,

[1]) Zeitschr. Chem. 1871, 259.

leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff und zeigt den Schmelzpunkt von 110—111°.

Diphenylsulfid, $(C_{12}H_9)_2S$. Bei der trockenen Destillation von Bleidiphenylmercaptid verdichtet sich im Retortenhalse ein bald erstarrendes Oel, welches aus Eisessig in grossen, glänzenden Blättchen anschiesst, die bei 171—172° schmelzen. In der Retorte verbleibt ein Rückstand von Bleisulfid, so dass der Verlauf der Zersetzung durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$(C_{12}H_9S)_2Pb = PbS + (C_{12}H_9)_2S.$$

Dem entsprechend ergab die Elementaranalyse des neuen Körpers:

	Gefunden	Berechnet
C	85.21	85.21
H	5.53	5.32.

Die Verbindung ist mässig löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Diphenylsulfon, $(C_{12}H_9)_2SO_2$, wird erhalten durch Oxydation des Diphenylsulfids, $(C_{12}H_9)_2S$, mittelst Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung (unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure, um den Manganniederschlag, der durch Filtration nur schwierig zu beseitigen ist, aufzulösen). Das Oxydationsprodukt bildet farblose, zu Büscheln vereinte Blättchen, welche bei 214—216° schmelzen, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Aether löslich sind. Der Körper ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	77.95	77.84
H	4.87	4.86.

Eine mit dem beschriebenen Sulfon offenbar identische Verbindung, deren völlige Reinigung trotz vielfältiger Versuche nicht gelang (Smp. 206°) liess sich durch Erhitzen von Diphenylsulfonchlorid mit Diphenyl unter Zusatz von Aluminiumchlorid [1]) herstellen.

Diphenyldisulfid, $C_{12}H_9.S.S.C_{12}H_9$, ist das spontane Oxydationsprodukt des Diphenylmercaptans. Bequemer bereitet man es durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, welche das Mercaptan unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe in gelbliche Körnchen verwandelt. Letztere geben, aus Eisessig umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln, welche bei 148—150° schmelzen, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, sich schwieriger in Aether und Eisessig lösen.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	77.84
H	4.86	5.06
S	17.30	17.12.

[1]) Otto und Beckurts, diese Berichte XI, 472, 2066.

Diphenylmonosulfinsäure, $C_{12}H_9.SO_2H$, wurde erhalten durch Reduction einer ätherischen[1]) Lösung des Monosulfonchlorids mittelst Natriumamalgam. Nach 12—24stündiger Einwirkung ist das Quecksilber mit einer dicken, weissen Kruste bedeckt, welche, vom Aether befreit, sich fast völlig in Wasser löst. Diese Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure ein weisses, feinkörniges Krystallpulver von Diphenylmonosulfinsäure fallen, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt im Zustand vollkommener Reinheit erhalten wird, wie ein Blick auf die nachstehenden Zahlen erkennen lässt:

	Berechnet	Gefunden
C	66.05	65.92
H	4.59	4.73
S	14.68	14.58.

Das zur Analyse benutzte Material war über Schwefelsäure getrocknet, da die Sulfinsäure schon gegen 70° unter Schwärzung zersetzt wird.

Die Wirkung des Natriumamalgams auf Diphenylmonosulfonchlorid beschränkt sich nicht auf die Bildung von Sulfinsäure; gleichzeitig wird ein Theil des Chlorids im Sinne folgender Gleichung zerlegt:

$$C_{12}H_9.SO_2Cl + H_2 = HCl + SO_2 + C_{12}H_{10};$$

denn im Aether liess sich eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyls, in den erwähnten Krystallkrusten die Gegenwart von Natriumsulfit nachweisen.

Bei einigen Darstellungen der Monosulfinsäure in der angegebenen Weise wurde aus der ätherischen Lösung neben Diphenyl noch eine andere Verbindung in langen, farblosen, bei 73—74° schmelzenden Nadeln erhalten, welche den Analysen zufolge als Diphenylmonosulfonsäureäthyläther, $C_{12}H_9.SO_3.C_2H_5$, anzusprechen war:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	64.12	64.17	—
H	5.35	5.51	—
S	12.21	12.49	12.71.

Dieselbe Verbindung lässt sich durch Digestion von Diphenylmonosulfonsaurem Silber mit Jodäthyl und Aether bei 100° erhalten. Die Krystalle sind in verdünntem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol löslich.

Das Auftreten des Sulfonsäureäthers als Nebenprodukt ist auf einen Alkoholgehalt des angewandten Aethers zurückzuführen; jener bildet aus dem Natriumamalgam Natriumalkoholat, welches mit dem Sulfonchlorid wie folgt reagirte:

$$C_{12}H_9.SO_2Cl + C_2H_5.ONa = NaCl = C_{12}H_9.SO_2.OC_2H_5.$$

[1]) Es ist bemerkenswerth, dass bei Anwendung absolut wasserfreien Aethers keine merkliche Reduction des Sulfonchlorids einzutreten scheint.

Bei dem Versuch die Diphenylmonosulfinsäure durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren wird in der That eine gewisse Menge der entsprechenden Monosulfonsäure zurückgebildet, (wie sich durch den auf Zusatz von Kupfersalz erfolgenden Niederschlag des schwerlöslichen diphenylmonosulfonsauren Kupfers zu erkennen gab), aber gleichzeitg entstehen gelbe, harzige Klümpchen, welche alsbald erstarren und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in glänzende, bei 175° schmelzende, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Nädelchen verwandelt werden; sie ergaben bei der Analyse

	Gefunden	Berechnet
C	63.77	63.44
H	4.09	3.96
N	2.29	2.06.

Den berechneten Werthen liegt die Formel $C_{36}H_{27}S_3O_7N = (C_{12}H_9SO_2)_3NO$ zu Grunde, welche den Körper als ein Trisulfondiphenylstickoxyd auffassen lässt, wodurch er sich der von Zuckschwerdt[1]) untersuchten Aethylverbindung $(C_2H_5SO_2)_3NO$ und dem von Königs[2]) aus Benzolsulfinsäure hergestellten Körper $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$ an die Seite stellen würde.

Um das Diphenylsulfocyanid, $C_{12}H_9.S.CN$, darzustellen, liessen wir eine ätherische Lösung von Jodcyan auf Diphenylmercaptanblei einige Zeit bei 100° wirken; schon beim Mischen der Componenten geht die rothe Farbe des Bleimercaptids in die gelbe des Jodbleis über. Nach vollendeter Digestion ist die Aetherschicht mit strahligen, farblosen Krystallmassen erfüllt; das Reactionsprodukt wird mit siedendem Eisessig extrahirt, welcher beim Erkalten reichliche Mengen des Disulfids $(C_{12}H_9S)_2$ (Schmelzp. 148—150°) abscheidet; das Filtrat davon giebt mit Wasser versetzt öldurchtränkte Krystallmassen, aus denen sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine gegen 84° schmelzende, stickstoffhaltige, aber augenscheinlich nicht ganz reine Substanz isoliren liess, deren Analysen ein Sulfocyanid andeuten ohne es zu beweisen.

Die Bildung des Disulfids erklärt sich nach der Gleichung[3]):

$$(C_{12}H_9S)_2Pb + ICN = pbI + pbCN + (C_{12}H_9)_2S_2.$$

Diphenylmonosulfacetsäure, $C_{12}H_9.S.CH_2COOH$, entsteht durch Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge, wobei sich das schwerlösliche Salz der neuen Säure abscheidet. Man löst dasselbe in viel kochenden Wassers, versetzt mit Salzsäure und krystallisirt die abgeschiedene

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 174, 308.
[2]) Diese Berichte XI, 615 und 1588.
[3]) Vgl. auch C. Clemm, Journ. pract. Chem. (2) 1, 147.

Fällung aus Alkohol um. Schmelzpunkt 169—170°. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	68.85	68.61
H	4.92	4.88.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether.

II. Derivate der Diphenyldisulfonsäure.

Diphenyldisulfonchlorid, $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$, wird in der üblichen Weise aus dem Kaliumsalz der Disulfonsäure bereitet, doch empfiehlt es sich einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid in Anwendung zu bringen, da sonst das Reactionsgemisch nicht zum völligen Schmelzen kommt und die Einwirkung keine vollkommene ist. Das Disulfonchlorid krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Prismen, schmilzt bei 203° unter vorangehender Bräunung, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Die analytischen Zahlen sind:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.23	20.03
S	18.23	18.29.

Das Diphenyldisulfamid, $C_{12}H_8(SO_2NH_2)_2$ (dem Monosulfamid analog gewonnen), bildet aus viel siedenden Wassers krystallisirt feine, über 300° schmelzende, weisse Nadeln, die nur wenig in Alkohol, Benzol, besser in Schwefelkohlenstoff und Aether löslich sind. Der Schwefelgehalt ergab sich zu 20.90 pCt., ber. 20.51 pCt.

Aus dem Disulfonchlorid wird durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure Diphenyldisulfhydrat, $C_{12}H_8(SH)_2$, gewonnen, welches, da es mit Wasserdämpfen nicht übergetrieben werden konnte, mit Natronlauge gelöst, durch Salzsäure abgeschieden und aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 176°, löst sich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol. Mit Bleisalzen giebt es ein braunrothes Mercaptid, welches der Destillation unterworfen, geringe Mengen eines schwach krystallinischen Körpers lieferte.

Das Diphenyldisulfhydrat enthielt an Schwefel:

29 . 36; gef. 29 . 34 pCt. S.

Diphenyldisulfacetsäure, $C_{12}H_8(S.CH_2COOH)_2$, vom Schmelzpunkt 252° wird wie die entsprechende Monoverbindung erhalten; sie bildet schiffförmige Krystalle und ist schwer in Wasser und Alkohol, fast gar nicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether. Schwefelgehalt: Ber. 19.16. Gefund. 19.51 pCt.

Bei einem Versuch, eine ätherische Lösung von Diphenyldisulfonsäure durch Natriumamalgam in eine Disulfinsäure umzuwandeln,

wurden gewisse Mengen Diphenylmonosulfonsäure und Diphenyls gewonnen: die Einwirkung des reducirenden Agens scheint somit in erster Linie die Auslösung einer Sulfongruppe zu bewirken.

Versuche, aus höher substituirten Verbindungen des Diphenyls zu ähnlichen Körpern wie die vorangehenden zu gelangen, sind bereits im Gange.

---

109. Victor Meyer: Einige Versuche über die Dampfdichten der Alkalimetalle.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Seit längerer Zeit habe ich mich bemüht, die noch unbekannten Dampfdichten des Kaliums und Natriums zu ermitteln. Nach Anstellung einer grossen Anzahl von Versuchen brach ich die Arbeit ab, mit dem Ergebnisse, dass dies Ziel zur Zeit nicht erreichbar ist, weil das geeignete Material für die Herstellung von Gefässen für diesen Zweck noch nicht gefunden ist. Dies Ergebniss stützt sich auf Beobachtungen, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Die ersten Versuche, die Dampfdichte des Kaliums zu bestimmen, stellte Mitscherlich[1]) im Jahre 1834 an. Er verdampfte Kalium im böhmischen Glasrohr, fand aber, dass das Glas zerstört wurde. Das Gleiche constantirte 1871 Rieth[2]) und er gab die Versuche auf, nachdem er auch im Kupferrohr keine entscheidenden Resultate hatte erhalten können. Bald darauf versuchten Dewar und Dittmar[3]) durch Anwendung eines eisernen Gefässes zum Ziele zu kommen, doch ist Eisen, wie Dewar und Scott später[4]) mittheilten, ebenfalls nicht anwendbar, da es die Dämpfe der Alkalimetalle unter Bildung von Legirungen absorbirt. — Ich meinerseits versuchte zunächst Natrium im Porzellangefässe in einer Stickgasatmosphäre zu verdampfen, fand indessen, dass das Porzellan durch Natriumdämpfe in eine schwarze Masse verwandelt ward. — Ich nahm nun die Erhitzung des Metalls in Gefässen mit silbernen Wandungen vor. Ein Gefäss, wie sie zur Bestimmung der Dampfdichte durch Gasverdrängung dienen, aus böhmischem Glase gefertigt, ward inwendig (nach dem vortrefflichen Verfahren von Martin und Reichardt) stark versilbert und, mit Stickstoff gefüllt, zur Rothgluth erhitzt. Ein Stückchen blankes Natrium, das aus einer sorgfältig gereinigten, frisch angeschnittenen Barre mittelst des Eimerchen selbst rasch herausge-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 12, 173.
[2]) Diese Berichte IV, 807.
[3]) Chem. News 27, 121.
[4]) Chem. News 40, 293.

bohrt war, ward in dem aus dünnwandigem Silberblech gefertigten Eimerchen in einer Stickstoffatmosphäre abgewogen und in den rothglühenden Apparat gebracht. Es fand keine Vergasung statt — wie leicht zu erkennen, da keine Stickstoffblasen entwichen — vielmehr hatte sich das Natrium mit dem silbernen Eimerchen legirt und dieses in einen zusammengeschmolzenen Klumpen verwandelt; ebenso war die Versilberung der Wände zerstört. Die Anwedung des Silbers zu Gefässen ist also ausgeschlossen.

Weitere Versuche stellte ich in dem kürzlich von H. Züblin und mir[1]) beschriebenen Platinapparate an, welcher in der angegebenen Weise durch ein Porzellanrohr von den Flammengasen getrennt war. Bei diesen, sowie allen im Platingefäss ausgeführten Versuchen kommen die zu untersuchenden Dämpfe ausschliesslich mit Platin und Stickstoff in Berührung, da auch die Eimerchen aus Platin bestehen und das Bedecken des Gefässbodens mit Sand oder Asbest beim Platinapparat unterbleibt. Das Natrium wurde in Gestalt eines blanken Stückchens, das in der oben beschriebenen Weise aus einer gereinigten, frisch angeschnittenen Barre ausgebohrt und im Stickgase abgewogen war, angewandt, und im Platineimerchen in den mit Stickstoff gefüllten Apparat gebracht. Als der Versuch bei der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens, also intensivsten Gelbgluth, angestellt ward, fand zu meiner Ueberraschung fast gar keine Verdampfung statt; es musste also das Natrium auf das Platin eingewirkt haben und bei dieser Temperatur sein Dampf nahezu vollständig vom Platin zurückgehalten sein. In der That erwies sich das Eimerchen, als es, nach dem Erkalten im Stickgase, herausgenommen ward, stark angegriffen und seines Metallglanzes beraubt. Wandte man sehr dünnwandige Eimerchen an, so wurden dieselben sogar durchgefressen. Ganz ähnliche Resultate wurden bei Anwendung von Kalium erhalten. Eine wenigstens theilweise Vergasung des Natriums war zu erzielen, als die Temperatur niedriger (beginnende Hellrothgluth) gehalten wurde. Allein auch so verdampften nur sehr geringe Mengen des Metalls, und die, im ersten Momente gebildeten Metalldämpfe wurden vom Platin gleich darauf absorbirt, so dass nach wenigen Secunden das Sperrwasser zurückstieg. Dass in der That auch bei dieser Temperatur Natrium lebhaft auf Platin einwirkt, konnte leicht durch folgenden Versuch constatirt werden: Der Apparat wurde, ohne dass Sperrwasser vorgelegt war, mit Stickstoff gefüllt, das Natrium rasch hineingebracht, und nun der Apparat, während er mittelst der luftdicht eingepassten, engen Platinröhre fortdauernd mit Stickgas gefüllt erhalten wurde, auf die genannte Temperatur erhitzt. Nach einiger Zeit wurde die 1 m lange, enge

[1]) Diese Berichte XII, 2204.

Platinröhre, welche zuvor sorgfältig blank geputzt war und durch welche, zur Abhaltung jeder Spur Luft, fortdauernd ein langsamer Stickstoffstrom floss, langsam, ohne dass Luft zutreten konnte, aus dem Apparate in die Höhe gezogen, bis in den oberen gläsernen Theil des Apparates, welcher kalt bleibt, und in welchem man das Aussehen der Röhre, ohne dass sie die Stickstoffatmosphäre verliess, beobachten konnte. Dieselbe war glanzlos und intensiv angegriffen.

Aus den mitgetheilten Versuchen folgt, dass die Dampfdichte des Natriums in Gefässen aus Glas, Porzellan, Silber und Platin nicht bestimmt werden kann. — Zu erproben bleibt noch die Anwendung von Gefässen aus Graphit, welche zu beschaffen ich mich bemühe.

Zu den vorstehenden Mittheilungen bin ich veranlasst worden durch die Publikationen der Herren Dewar und Scott[1]), welche mittheilen, dass sie die Dampfdichten der Alkalimetalle ermittelt haben. Sie bedienten sich des von C. Meyer und mir beschriebenen Stickstoffverdrängungsverfahrens, und arbeiteten unter den gleichen Bedingungen, unter welchen meine oben beschriebenen Experimente angestellt sind.

Ihre ersten Versuche wurden in schmiedeeisernen Gefässen[2]) ausgeführt und ergaben Zahlen, welche zu den Molecularformeln:

$$K_2 \text{ und } Na_2$$

stimmen. In ihrer zweiten Publikation[3]) theilten die Autoren indessen mit, dass die Dämpfe der Alkalimetalle von Eisen absorbirt werden, und die erhaltenen Resultate also keine Gültigkeit haben[4]). Sie wiederholten die Versuche nunmehr im Platingefäss und erhielten jetzt halb so grosse Werthe wie früher, also zu den Formeln:

$$K_1 \text{ und } Na_1$$

passende Zahlen. Merkwürdigerweise stimmen diese Werthe ebenso gut zu den einfachen, wie die früher erhaltenen zu den doppelten Formeln. Wie ich glaube beweisen indessen meine obigen Mittheilungen über das Verhalten des Platins zum Natriumdampf, dass die mit Platingefässen angestellten Versuche eben so wenig Schlüsse auf die fraglichen Dampfdichten gestatten, wie die früher in Eisengefässen ausgeführten. Uebrigens will es mir scheinen, als ob die eige-

---

[1]) Proceedings of the Royal Society No. 179 (1879) und Chem. News (1879) 40. 298.

[2]) Proceedings of the Royal Society No. 179, 1879.

[3]) Chem. News 1879, 40, 298.

[4]) Dies gilt natürlich auch für die früher von Dewar und Dittmar im Eisengefässe ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Kaliums (Chem. News 27, 121), welche bereits in die Lehrbücher übergegangen ist.

nen Angaben der Herren Dewar und Scott zu demselben Schlusse führen; denn ihnen ist die Angreifbarkeit des Platins durch die Dämpfe der Alkalimetalle keineswegs entgangen. Sie führen im Gegentheil selbst an, dass ihre Platingefässe nach je 2 oder 3 Versuchen zerstört und unbrauchbar geworden seien.

Zürich, Januar 1880.

110. Victor Meyer: Ueber das Verhalten des Jods in hoher Temperatur.

(Eingegangen am 25. Februar. 1880.)

Die im vorigen Sommer von Carl Meyer und mir [1]) gemachte Beobachtung einer Dissociation des Chlors in der Glühhitze eröffnete die Aussicht auf eine Reihe von Arbeiten, welche ich alsbald in Angriff nahm, deren Resultate ich aber noch nicht mitgetheilt habe, da ich glaubte, nachdem durch unsere erste Mittheilung über das Chlor die Richtung jener Arbeiten angedeutet war, die weitere Veröffentlichung bis zum allseitigen Abschlusse der Untersuchung verschieben zu dürfen. Meine Versuche beziehen sich zunächst auf das Verhalten der beiden andern Halogene, ferner auf die Bedingungen, unter welchen jene Dissociation eintritt oder ausbleibt, endlich auf die Ursachen derselben. Nun veröffentlicht soeben Hr. Crafts (Compt. rend. 90, 184) eine Untersuchung über die Dichten der Halogene bei Glühhitze, deren Resultate mit den meinigen aufs vollkommenste übereinstimmen. Nachdem hiermit das gleiche Thema von anderer Seite in so erfolgreicher Weise in Angriff genommen worden, möchte ich auch meinerseits die erhaltenen Resultate — obwohl ein allseitiger Abschluss noch keineswegs erzielt ist — veröffentlichen. Dies soll in den folgenden Abhandlungen geschehen, denen ich nur noch die Bemerkung vorausschicke, dass die meisten der in denselben mitgetheilten Versuche bereits seit Monaten beendet sind.

In unserer eben citirten Mittheilung über die Verringerung der Dichte des Chlors in hoher Temperatur auf $\frac{2}{3}$ des normalen Werthes erwähnten C. Meyer und ich, dass das Jod sich dem Chlor analog verhalte. Ueber die Versuche, welche zu diesem Ergebniss führen, erlaube ich mir im Folgenden zu berichten.

Das benutzte Jod war aus reinstem, käuflichem Jod durch Sublimation über Jodkalium bereitet. Es wurde in einer verschlossenen Flasche über Schwefelsäure aufbewahrt. Von seiner vollkommenen

[1]) Diese Berichte XII, 1480.

Reinheit überzeugte ich mich durch Titrirung mit reinster, mehrfach sublimirter arseniger Säure.

I. 0.1366 g Jod erforderten 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatriumarsenitlösung. Berechnet: 10.7 ccm.

II. 0.1374g Jod erforderten 10.85 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatriumarsenitlösung. Berechnet 10.80 ccm.

Mit diesem Präparate wurden Bestimmungen bei verschiedenen Wärmegraden ausgeführt. Um die Temperaturen, deren Kenntniss bei meinem Verfahren nicht erforderlich ist, wenigstens schätzungsweise zu kennen, wurden dieselben, wie in den früheren Versuchen, calorimetrisch ermittelt. Die Versuche geschahen:

A. Im Amylbenzoatdampf, im Glasgefässe (253°).

B. Ungefähr beim Siedepunkt des Schwefels, im Bleibade, im Glasgefässe.

C. bei ca. 586°
D. bei ca. 842°
E. bei ca. 1027°
F. bei ca. 1567°

} Im Perrot'schen Ofen, im Porzellangefässe: Temperatur calorimetrisch approximativ ermittelt.

Den Temperaturbestimmungen liegen folgende Daten zu Grunde, bei welchen die Zeichen p, c, w, t, t' und T die ihnen früher[1]) beigelegte Bedeutung haben.

C. 1) p = 88.25, c = 59.5, w = 267.0, t = 24°,5, t' = 30°.8, T gef. = 584°.2.
2) p = 88.25, c = 59.5, w = 263.0, t = 27°.4, t' = 33°.8, T gef. = 587°.7.
} Mittel = 585°,9.

D. 1) p = 88.25, c = 59.5, w = 265.0, t = 20°.1, t' = 29°.7, T gef. = 842°.5.
2) p = 88.25, c = 59.5, w = 267.0, t = 21°.1, t' = 30°.6, T gef. = 840°.8.
} Mittel = 841°,6.

E. 1) p = 88.25, c = 59.5, w = 259.0, t = 18°.8, t' = 31°.2, T gef. = 1028°.8.
2) p = 88.25, c = 59,5, w = 260.0, t = 19°.5, t' = 31°.8, T gef. = 1025°.2.
} Mittel = 1027°.

F. Die Daten sind die früher (diese Berichte XII, 1427) mitgetheilten.

Die Versuche ergaben ein Resultat, welches dem beim Chlor erhaltenen ähnlich ist. Bis ca. 600° entspricht die Dichte des Joddampfes genau der Formel J_2. Bei 800 ist starke Verringerung zu constatiren und von ca. 1027 bis ca. 1567°, also in einem Temperaturintervall von mehr als 500° C., ist sie unveränderlich und genau gleich dem für $\frac{2}{3} J_2$ berechneten Werthe.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1427.

Im Folgenden die Details der Bestimmungen:

Jod im Amylbenzoatdampf (253° C.)

1) Substanz = S = 0.1157, Barometer = B = 727.3, Zimmertemperatur = t = 22°.5, Volumen = V = 11.7.
2) S = 0.1207, B = 727.3, t = 22.5, V = 12,3.

Gefunden		Berechnet für J_2
8.89	8.83	8.78

Jod, im Bleibade, Temperatur ca. die des siedenden Schwefels.

1) S = 0.1245 B = 722.3 t = 26 V = 13.0
2) S = 0.1228 B = 722.3 t = 26 V = 12.8.

Gefunden		Berechnet für J_2
8.84	8.85	8.78

Jod bei ca. 586°.

1) S = 0.1324 B = 722.8 t = 25.5 V = 13.95
2) S = 0.1373 B = 722.8 t = 25.5 V = 14.5
3) S = 0.1354 B = 722.8 t = 25.5 V = 14.3.

Gefunden			Berechnet für J_2
8.73	8.71	8.71	8.78

Jod bei ca. 842°.

1) S = 0.0927 B = 722.3 t = 26 V = 12.8
2) S = 0.0995 B = 722.3 t = 26 V = 13.5
3) S = 0.0730 B = 722.3 t = 26 V = 9.9

Gefunden		
6.68	6.80	6.80

Die hier gefundenen Werthe sind, wie man sieht, gegen die vorher gefundenen schon erheblich verkleinert; die nunmehr folgenden stimmen auf $\frac{2}{3}$ J_2.

Jod bei ca. 1027°.

1) S = 0.0874 B = 722.8 t = 21.5 V = 13.7
2) S = 0.0847 B = 722.8 t = 21.5 V = 13.3

Gefunden		Berechnet für $\frac{2}{3}$ J_2
5.75	5.74	5.83

Jod bei ca. 1567°.

1) S = 0.0648 B = 721 t = 21.5 V = 10.3
2) S = 0.0763 B = 721 t = 21.5 V = 12.3
3) S = 0.07040 B = 720 t = 13.8 V = 10.74
4) S = 0.07290 B = 720 t = 13.8 V = 10.94

Gefunden				Berechnet für $\frac{2}{3}$ J_2.
5.67	5.60	5.71	5.81	5.83

Diese Daten, tabellarisch zusammengestellt, geben das folgende Bild vom Verhalten des Jods in hoher Temperatur:

Temperatur	Gefundene Dampfdichte	Theorie
253°	8.89 8.83	für J_2: 8.78
ca. 450°	8.84 8.85	
ca. 586°	8.78 8.71 8.71	
ca. 842°	6.68 6.80 6.80	
ca. 1027°	5.75 5.74	
ca. 1570°	5.67 5.60 5.71 5.81	für $\frac{2}{3}$ J_2: 5.83

Hiernach unterscheidet sich die Dichtenkurve des Joddampfs von der des Chlors dadurch, dass ersterer das Ziel einer um $\frac{1}{3}$ verkleinerten Dichte viel früher erreicht, als letzteres. Denn während das Chlor erst gegen 1200° vollständig zu $\frac{2}{3}$ Cl_2 geworden ist, stimmen beim Jod schon bei ca. 1000° die erhaltenen Zahlen scharf mit den für $\frac{2}{3}$ J_2 berechneten überein, um diesen Werth unveränderlich bis zu den höchsten, bisher anwendbaren Temperaturen zu behalten.

Die soeben mitgetheilten Ergebnisse weichen in einigen Punkten von den Resultaten ab, welche die HH. Deville und Troost im Verlaufe ihrer bewunderungswürdigen Arbeiten über die Dampfdichten erhalten haben. Dies gilt namentlich von den bei ca. 1000° erhaltenen Ergebnissen. Während ich bei dieser Temperatur scharf die für $\frac{2}{3}$ J_2 berechneten Zahlen erhielt, führt das Ergebniss einer von den HH. Deville und Troost [1]) mittelst des Jodthermometers, also unter Voraussetzung der unveränderlichen Dichte des Joddampfs, ausgeführten Siedepunktsbestimmung des Zinks zu der Zahl 1040°, d. i. fast genau zu dem gleichen Resultate, welches ihnen die luftthermometrische Messung ergab. — Wie dieser Widerspruch zu erklären, vermag ich noch nicht zu sagen; ich komme in einer der nachstehenden Abhandlungen darauf zurück. — Wie dem auch sei, so fühlte ich die Pflicht, grade bei den gegen 1000° angestellten Versuchen die grösste Vorsicht gegen einen etwaigen Irrthum auf meiner Seite walten zu lassen. Ich habe daher, ca. ein halbes Jahr nach Anstellung meiner oben mitgetheilten Versuche, noch eine weitere Bestimmung bei ca. 1000° vorgenommen, unter Anwendung vollständig neuer Apparate und frisch bereiteten und gereinigten Jods. Das Ergebniss stimmt vollständig mit dem zuvor von mir erhaltenen überein.

---

[1]) Ann. chim. phys. [III] 58, 293.

Approximative Temperaturbestimmung.

I. p = 88.25, c = 59.5, w = 277, t = 14°.2, t' = 26°.2,
T gefunden = 1057°
II. p = 88.25, c = 59.5, w = 277, t = 14°.6, t' = 26°.5,
T gefunden = 1048°

} Mittel = 1052°.

Joddichte bei ca. 1052° C.

S = 0.0810 B = 722.5 t = 15° V = 12.0

	Gefunden	Berechnet für $\frac{2}{3} J_2$
Dichte	5.88	5.83

Ich habe im Ferneren, um die Verwendbarkeit meines Verfahrens bei diesen Hitzegraden nochmals in unzweifelhafter Weise festzustellen, zum Ueberflusse noch eine Bestimmung der Dampfdichte des Quecksilbers ausgeführt, welche hier einen Platz finden mag:

S = 0.0895 B = 732.0 t = 9°.9 V = 10.8

	Gefunden	Berechnet für Hg
Dichte	6.98	6.91

(Meine früher veröffentlichten Bestimmungen hatten für die Dichte des Quecksilberdampfes bei Glühhitze die Werthe 6.81, 6.89 und 6.76 ergeben.)

Bestimmung der Dampfdichte des Jods im Platingefäss.

Meine bisherigen Versuche zur Bestimmung der Dampfdichten der Halogene bei Glühhitze waren in Gefässen von Porzellan ausgeführt, nachdem ich durch besondere Versuche die Brauchbarkeit dieses Materials für den vorliegenden Zweck festgestellt hatte [1]). Immerhin war es wünschenswerth, um etwaigen Einwänden zu begegnen, den Versuch auch in Gefässen aus ganz anderem Stoffe zu wiederholen. Ich wählte hierzu den Platinapparat und das auf dessen Anwendung begründete Verfahren, welches H. Züblin und ich [2]) kürzlich beschrieben haben. Mit Chlor konnte freilich in diesem Apparate der Versuch nicht wohl gewagt werden, da ja bekanntlich nach den Beobachtungen von Trost und Hautefeuille [3]), Seelheim [4]) und mir [5]) gelbglühendes Chlor auf Platin etwas einwirkt. Dagegen liess das Experiment sich mit Jod ohne jede Schwierigkeit ausführen. Die beiden letzten von den 4 Bestimmungen, welche oben unter der Ueberschrift „Jod bei ca. 1567°“ mitgetheilt sind, habe ich in dieser Weise ausgeführt. Die Resultate derselben:

Gefunden		Berechnet für $\frac{2}{3} J_2$
5.71	5.81	5.83

[1]) Diese Berichte XII, 1480.
[2]) Ebendaselbst XII, 2204.
[3]) Ebendaselbst X, 1172.
[4]) Ebendaselbst XII, 2067.
[5]) Ebendaselbst XII, 2203.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

stehen in vollkommenster Uebereinstimmung mit den bei Anwendung von Porzellangefässen gewonnenen Ergebnissen. Bei diesen Versuchen war das Jod in Platineimerchen abgewogen und kam daher sein Gas nur mit Platin und Stickstoff in Berührung, da das Bedecken des Bodens mit Sand oder dergl. (zum Schutze gegen das herabstürzende Eimerchen) beim Platinapparate wegfällt.

Bei den vorstehend mitgetheilten Versuchen haben mich die HH. Carl Meyer und Heinrich Züblin in der eifrigsten Weise unterstützt; ich spreche denselben meinen aufrichtigen Dank für ihre Hülfe aus.

---

111. Victor Meyer und H. Züblin: Zur Kenntniss des Chlors.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Die Untersuchungen von C. Meyer und dem Einen von uns über das Verhalten des Chlors und Jods in der Hitze beweisen das Eintreten einer Dichteverringerung um $\frac{1}{3}$ des normalen Werthes für das Jod in ganz allgemeiner Weise, während sie für das Chlor die gleiche Erscheinung nur für einen speciellen Fall nachgewiesen haben, für den nämlich, dass das Chlor im statu nascendi angewandt wird. Denn die Versuche über Chlor wurden nicht, wie beim Jod, mit dem freien Stoffe, sondern mit einer Verbindung desselben (Platinchlorür) angestellt, welche erst während des Versuchs das Gas entwickelt, so dass letzteres sich stets im Entstehungszustande befand. Es schien nun von grossem Interesse, zu prüfen, wie sich bereits fertig gebidetes, freies Chlor bei der gleichen Temperatur verhalten werde, mit andern Worten, die Dampfdichte des Chlors bei Glühhitze mit Hilfe des freien Gases zu bestimmen. Um dies zu erreichen verfuhren wir folgendermaasen:

Ein Porcellangefäss, welches im Perrot'schen Ofen auf Gelbglut erhalten wurde, ward vollständig mit reinem trockenen Chlor gefüllt, welches aus Braunstein und Salzsäure entwickelt und successive mit Wasser, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf's Sorgfältigste gereinigt war. Nachdem das Chlor einige Zeit im Apparate geweilt und die Temperatur des Ofens angenommen hatte, wurde es mittelst eines Kohlensäurestroms aus dem Apparate verdrängt, in Jodkaliumlösung eingeleitet und seine Menge durch Titriren des ausgeschiedenen Jods mittelst $\frac{1}{10}$ Normalarsenitlösung bestimmt. — Das Porcellangefäss wurde nun, in dem gleichen Feuer stehend, mit trockner Luft angefüllt, und auch diese, nachdem sie die Temperatur der Umgebung angenommen, mittelst eines Kohlensäurestroms aus dem Apparate verdrängt, in einer Messröhre über Kalilauge aufgesammelt, und ihr Volumen durch Einstellen in kaltes Wasser in der üblichen

Weise bestimmt. Man kannte so: a) die Menge Chlor, b) die Menge trockner Luft, welche ein- und dasselbe Porcellangefäss bei der gleichen Temperatur fasst, und hatte somit die nöthigen Daten zur Berechnung der Dichte des Chlors. Die (relativ geringen) Mengen von Luft, bezw. Chlor, welche sich in dem aus dem Ofen herausragenden Stile des Apparates, sowie in den (möglichst engen und kurzen) Zu- und Ableitungsröhren befanden, wurden besonders bestimmt und von der Gesammtluft-, bezw. Gesammtchlormenge abgezogen, so dass nur diejenigen Mengen Chlor und Luft, welche sich in dem gelbglühenden Theile des Apparates befanden, zur Vergleichung kamen. Die Versuche stimmen, wie die erhaltenen Zahlen zeigen, unter einander sehr gut überein und ergaben:

A. Chlormenge:

1. Versuch: 0.06529 g Cl,
2. „ 0.06706 g Cl,
3. „ 0.06670 g Cl.

B. Luftmenge.

1. Versuch: 22.3 ccm Luft
2. „ 22.5 „ „
3. „ 22.4 „ „

} feucht gemessen, bei 715 mm Barometerstand und 14.6° C.

Im Mittel: 22.4ccm, entsprechend 19.6ccm trockener Luft von 0° C. und 760mm Druck oder 0.02539 g.

Der gelbglühende Apparat fasste also

an Chlor: 0.06529 g, 0.06706 g, 0.06670 g;
an Luft: 0.02539 g (Mittel aus 3 Versuchen),

d. h. für die Dichte des Chlors ergiebt sich:

2.57, 2.63, 2.64; im Mittel = 2.61.

Diese Zahl stimmt nun vollkommen befriedigend mit dem für Cl_2 berechneten Werthe 2.45; während wir [1]) unter Anwendung von nascirendem Chlor aus Platinchlorür bei niederer Temperatur die gleiche Zahl (2.42 und 2.46), bei Gelbgut aber die Zahlen 1.65, 1.66, 1.66, 1.67, 1.60, 1.62 erhielten, entsprechend dem für $\frac{2}{3}Cl_2$ berechneten Werthe 1.63.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also das interessante Resultat, dass die Dissociation des Chlors zu Molekülen von der Grösse $\frac{2}{3}Cl_2$, welche bei Anwendung des nascirenden Chlors aus Platinchlorür in der Gelbglühhitze stattfindet, bei der gleichen Temperatur noch nicht eintritt, wenn fertig gebildetes Chlor angewandt wird; während dagegen das Jod, auch als freies Halogen angewandt, die Umwandlung in $\frac{2}{3}J_2$, und zwar schon bei einer erheblich niedrigeren Temperatur, erleidet.

[1]) V. und C. Meyer, Diese Berichte, XII, 1480.

Welches die Ursache für das verschiedene Verhalten des nascirenden und freien Chlors ist, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden. Man könnte geneigt sein, dieselbe in dem labileren Zustande zu suchen, welchen die Stoffe während des status nascendi zu zeigen pflegen. Doch ist es eben sowohl möglich, dass andere, mehr mechanische Ursachen vorliegen, auf welche in der folgenden Abhandlung eingegangen werden soll.

Hier möchten wir noch darauf hinweisen, dass die Existenzfähigkeit des Chlors Cl_2 und des Chlors $\frac{2}{3}Cl_2$ bei der gleichen Temperatur, welche unsere Versuche erwiesen haben, durchaus analog der Thatsache ist, dass Sauerstoff und Ozon, die sich in ihren Dichten genau wie die beiden Modificationen des Chlors zu einander verhalten, ebenfalls bei der gleichen Temperatur, und sogar neben einander bestehen können [1]).

Vorstehende Versuche waren beendet, als wir Kenntniss von den Untersuchungen des Hrn. Crafts [2]) über die Dichte der Halogene bei Glühhitze erhielten. Die Ergebnisse der Versuche dieses Forschers stehen mit den unsrigen in vollkommener Uebereinstimmung. Für das Jod fand Hr. Crafts, wie wir, die Dichte $= \frac{2}{3}J_2$, während er für das Chlor, das er nicht im nascirenden Zustande, sondern als freies Gas in den Apparat einführte, das Molekulargewicht entsprechend der Formel Cl_2 ermittelte. — Dass auch bezüglich des Broms unsere Versuche, soweit sie unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, nahe übereinstimmen, werden wir in einer besonderen Abhandlung zeigen.

---

112. Victor Meyer: Einige Beobachtungen über Dampfdichten.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

In der Mittheilung „über das Verhalten des Jods in hoher Temperatur“ (S. 394) habe ich darauf hingewiesen, dass die HH. Deville und Troost bei ihren Untersuchungen über die Dampfdichten keine Aenderung der Dichte des Joddampfes bei 1000° C constatiren, während meine Versuche, sowie die des Hrn. Crafts, eine Abnahme der Dichte um $\frac{1}{3}$ des normalen Werthes nachgewiesen haben. Ueber die Ursache dieser Differenz kann im Augenblicke ein bestimmter Auf-

---

[1]) Das eben beschriebene Verfahren der Gasdichtebestimmung gestattet in sehr bequemer Weise, die Dichte permanenter Gase bei Glühhitze zu bestimmen; wir haben mit Hilfe desselben das spec. Gewicht des Wasserstoffgases bei sehr hohen Hitzegraden festgestellt, und scharf mit der Formel H_2 übereinstimmend gefunden. Für den Wasserstoff bedurfte das Verfahren einiger Abänderungen, welche wir mit den erhaltenen Resultaten demnächst veröffentlichen werden.

[2]) Compt. rend. 90, 188.

schluss noch nicht gegeben werden. Allein ich glaube doch auf einige Punkte hinweisen zu dürfen, die möglicherweise die Verschiedenheit der Ergebnisse erklären können. Nachdem nämlich gezeigt ist, dass das Chlor, je nachdem es fertig gebildet oder nascirend angewandt wird, bei Glühhitze entweder die Formel Cl_2 beibehält oder sich in $\frac{2}{3}\,Cl_2$ verwandelt, muss man an die Möglichkeit denken, dass auch das Jod, je nach den Bedingungen des Versuchs, die Dissociation zu $\frac{2}{3}\,J_2$ erleiden oder als J_2 bestehen bleiben könne. Nun sind die Versuche von Deville und Troost einerseits, und die meinigen andererseits, unter sehr abweichenden Bedingungen angestellt. Deville und Troost bringen das Jod in den kalten Apparat, welcher dann langsam erhitzt wird. Das Jod verwandelt sich also zunächst, sobald die Temperatur auf 200° gestiegen, in normales Jodgas, J_2, welches dann allmählig mehr und mehr erhitzt und schliesslich zum Glühen gebracht wird. Bei dem Luftverdrängungsverfahren wird dagegen das Jod direkt in den glühenden Apparat geworfen, also ganz brüsk aus dem festen Zustande in den des glühenden Gases verwandelt. Es scheint mir nicht undenkbar, dass eine bei dieser Art der Vergasung eintretende Dissociation unter andern Bedingungen ganz ausbleiben oder erst bei viel höherer Temperatur eintreten kann. Es wäre dies nicht ohne Analogie. Ich will nur daran errinnern, dass bei trockenen Destillationen häufig ganz verschiedene Reactionen eintreten, je nach dem das Erhitzen langsam oder brüsk vorgenommen wird.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, dass bei meinen Versuchen der zu untersuchende Dampf stets in Berührung mit einem fremden Gase (Luft, Stickstoff u. s. w.) ist, was bei dem Dumas-Deville-Troost'schen Verfahren nicht der Fall ist. Nun ist es bekannt, dass die Anwesenheit fremder, chemisch indifferenter Gase zuweilen einen sehr bemerkbaren Einfluss auf den Molekularzustand von Gasen ausübt; ja es ist nachgewiesen, dass die Dissociation complicirterer Moleküle oder Molekulargruppen, welche man durch hohe Temperaturen zu erreichen pflegt, schon bei viel niederen Wärmegraden eintreten kann, wenn fremde Gase zugegen sind, welche den Partialdruck des fraglichen Dampfes verringern. Dies zeigen die schönen Untersuchungen von Horstmann[1]) über den Essigsäuredampf; dieselben ergaben, dass die Dichte dieses Dampfes, welche bekanntlich, wenn der Körper für sich angewandt wird, erst weit über seinem Siedepunkt normal wird, schon bei Zimmertemperatur gleich dem theoretischen Werth ist, wenn man den Dampf gemischt mit sehr viel Luft untersucht. Man kann daher wohl daran denken, dass Jodgas sich anders verhält, wenn es nur mit sich

[1]) Diese Berichte III, 78 und XI. 1278.

selbst, oder wenn es mit einem anderen Gase in Berührung ist. Mit Bezug auf diesen Punkt kann ich mittheilen, dass jedenfalls eine chemische Einwirkung des fremden Gases hier nicht im Spiele ist, da die verschiedenartigsten Gase, soweit ich sie geprüft habe, sich dem Jod gegenüber ganz gleich verhalten. Denn die Dichtebestimmungen des Joddampfes ergaben identische Resultate, gleichviel ob sie in Luft oder in Stickstoff ausgeführt wurden. Sauerstoff und Stickstoff zeigen also hierbei keine Verschiedenheit. Aber auch ein zusammengesetztes, in seinen Eigenschaften von den beiden genannten gänzlich abweichendes Gas, die Salzsäure, verhält sich ebenso. Ich habe nämlich, gemeinschaftlich mit Hrn. C. Meyer, die Dampfdichte des Jodes im Salzsäuregas bestimmt, genau in der Weise meiner übrigen Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass das verdrängte Gas, anstatt über Wasser, über Quecksilber aufgefangen, und dass die wirksame Quecksilbersäule in Rechnung gebracht ward.

Um die Anwendbarkeit des Salzsäuregases für diesen Zweck zu prüfen, bestimmten wir zunächst die Dichte des Quecksilberchloriddampfes im Salzsäuregas, bei mässiger Hitze im Bleibade, unter Benutzung eines Glasgefässes, mit folgendem Ergebnisse:
S = 0.1568 g; B = 720.3 mm; t = 19.5°; V = 17.5 ccm.

Q (wirksame Quecksilbersäule) = 129.5 mm

	Gefunden	Berechnet f. $HgCl_2$.
Dichte	9.55	9.36.

Der Versuch ward nun mit Jod bei höchster Gelbglut ausgeführt; das Salzsäuregas wurde, wie gewöhnlich, mit Hilfe der engen, bis auf den Boden des Porzellangefässes reichenden Platinröhre in den glühenden Apparat eingeführt. Eine Dissociation des Salzsäuregases in Chlor und Wasserstoff bei der Versuchstemperatur war nicht zu beobachten, vielmehr war nach 3stündigem Hindurchleiten das austretende Gas von Wasser vollständig absorbirbar und ohne Reaction auf Jodkalium und Stärke. Trotzdem ist wohl unzweifelhaft, dass im Apparate eine spurenweise Zersetzung der Salzsäure, wie sie von Deville und Troost mit Hilfe des heiss-kalten Rohrs nachgewiesen worden, stattfindet; allein dieselbe entzieht sich der Beobachtung, da die Spaltungsprodukte im Momente des Eintretens in den kälteren Theil des Apparates sofort wieder zu Salzsäure zusammentreten. Demnach konnte dieselbe auch keinen störenden Einfluss auf die Dampfdichtebestmmung ausüben. — Ich bemerke noch, dass man das (sorgfältig getrocknete) Salzsäuregas vor Anstellung des Versuchs mehrere Stunden durch den Apparat strömen liess.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Jods bei ca. 1570°, so ausgeführt, ergab:
S = 0.1186 g; B = 720.8 mm; t = 16.5°; V = 20.0 ccm; Q = 103 mm.

	Gefunden	Berechnet für $\frac{3}{2}J_2$
Dichte	5.98	5.83.

Der Joddampf erleidet also in der Glühhitze dieselbe Dichteänderung, gleichviel ob die Dampfdichtebestimmung in Stickgas, Sauerstoff oder Salzsäuregas ausgeführt wird.

In wie weit die oben ausgesprochenen Vermuthungen Berechtigung haben, namentlich ob dieselben auch bei der Verschiedenheit, welche nascirendes und fertig gebildetes Chlor zeigen, in Betracht kommen, wird experimenteller Prüfung bedürfen. Denn auch beim Chlor aus Platinchlorür findet, wie beim Jod, brüsker Uebergang aus dem festen Zustand in den des gelbglühenden Gases statt. Von grossem Interesse wären erneuerte Dampfdichtebestimmungen des Jods bei hoher Temperatur nach dem Dumas'schen Verfahren; ferner ist es wichtig, die Dampfdichte des Chlors nach dem Gasverdrängungsverfahren in einer Chloratmosphäre zu bestimmen. Mit letzterem Versuche bin ich beschäftigt.

---

113. Victor Meyer und H. Züblin: Ueber Platinbromid.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Zum Zwecke einer Untersuchung über die Dampfdichte des nascirenden Broms bei hoher Temperatur beabsichtigten wir, uns Platinbromür, Pt_2Br_4, darzustellen. Bei diesem Anlasse machten wir die Beobachtung, dass das Bromid, $PtBr_4$, welches bisher noch nicht dargestellt ist [1]), mit der grössten Leichtigkeit rein zu erhalten ist, und dass dasselbe ganz unerwartete, von denen des s. g. Platinchlorids in jeder Hinsicht verschiedene Eigenschaften besitzt.

Platinbromid erhielten wir durch Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und wässriger Bromwasserstoffsäure auf 180° im zugeschmolzenen Rohr. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand bei 180° getrocknet. Das so erhaltene Bromid wird mit Wasser extrahirt, von einem geringen Rückstande (Platinbromür) abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand abermals bei 180° getrocknet.

Die Analysen ergaben:

Substanz: 0,2595 g; Pt: 0.0982 g.

0.2877 g wurden im Kohlensäurestrom vorsichtig geglüht und das Brom in Jodkaliumlösung geleitet. Das ausgeschiedene Jod erforderte 22.3 ccm $\frac{1}{10}$ Normalhyposulfit. Es hinterblieben 0.1090 g Pt.

	Gefunden		Berechnet für $PtBr_4$
Pt	37.84	37.88	38.15
Br	—	62.00	61.85.

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut, Unorgan. Chemie [III. Aufl., 1875] Bd. 3, S. 1081.

Das Platintetrabromid bildet ein schwarzbraunes Pulver, welches nicht im geringsten zerfliesslich ist, sondern bei stundenlangem Liegen an gewöhnlicher Zimmerluft seine staubig-trockene Beschaffenheit beibehält und dabei sein Gewicht nicht ändert. In Wasser löst es sich ziemlich reichlich, viel leichter aber in Alkohol und in Aether, mit tiefbrauner Farbe. — Seine Eigenschaften lassen diesen Körper für die Abwägung und alle für Dampfdichtebestimmungen erforderlichen Manipulationen in solchem Maasse geeignet erscheinen, dass wir denselben, an Stelle des ursprünglich von uns in Aussicht genommenen Platinbromürs, für unsere Dichtebestimmungen benutzt haben.

Zürich, Februar 1880.

---

114. Victor Meyer und H. Züblin: Ueber die Dichte des Bromdampfes bei Gelbglut.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die Dichte des Bromdampfes bei Gelbglühhitze versuchten wir nach dem Luftverdrängungsverfahren sowohl für das nascirende als für das fertig gebildete Halogen zu bestimmen. Die Versuche mit nascirendem Brom gelingen mit der grössten Leichtigkeit, während das freie Halogen, wegen seiner grossen Flüchtigkeit der Einführung in den glühenden Apparat Schwierigkeiten entgegensetzt, die wir trotz vielen Versuchen nicht überwunden haben. Wir berichten zunächst über die

Versuche mit nascirendem Brom.

Das Brom wurde in Form chemisch reinen Platinbromids, dessen Darstellung in der vorstehenden Mittheilung angegeben ist, angewandt und die Versuche genau in der früher beschriebenen Weise angestellt. Die Versuchstemperatur war die höchste, mit dem Perrot'schen Ofen zu erzielende (also nach calorimetr. Schätzung ca 1570° C.).

Die Bestimmungen ergaben:

S($PtBr_4$)	= 0.0773	B = 717	t = 12.5	V = 11.0
S	= 0.0760	B = 723.	t = 16	V = 11.3.

	Gefunden		Berechnet für $\frac{2}{3}$ Br_2
Dampfdichte	3.78	3.64	3.64.

Die theoretische Dichte für Br_2 beträgt 5.52. Das Brom zeigt also unter diesen Bedingungen genau die gleiche Dissociationserscheinung, wie sie beim Chlor und Jod beobachtet worden; seine Dampfdichte verringert sich bei Gelbglut scharf um $\frac{1}{3}$ ihres normalen Werthes.

Versuche mit freiem Brom.

Wir verwandten für die Versuche mit freiem Brom ein durch Rectification über Bromkalium gereinigtes Präparat, dessen Analyse ergab:

0.4315 g wurden in einem dünnwandigen Kügelchen abgewogen und dies unter einer Jodkaliumlösung im geschlossenen Cylinder zertrümmert. Das nach längerem Umschütteln abgeschiedene Jod ward mit $\frac{1}{10}$ Normalhyposulfitlösung titrirt und erforderte 53.4 ccm; die Theorie verlangt 53.9 ccm.

Eine Dampfdichtebestimmung, im Wasserdampfe nach dem Luftverdrängungsverfahren ausgeführt, ergab:

S = 0.0626 B = 716.5 t = 11.8 V = 10.1.

	Gefunden	Berechnet für Br_2.
Dichte	5.38	5.52.

Als wir nun die Dampfdichtebestimmung mit diesem Präparat bei Gelbglut wiederholen wollten, zeigte sich, wie schon oben erwähnt, eine eigenthümliche Schwierigkeit; wir hatten das Brom zu diesem Zwecke in dünnwandigen Glaskügelchen abgewogen, welche zugeschmolzen waren und in den glühenden Apparat geworfen wurden. Allein die Versuche missglückten dann jedesmal dadurch, dass die Kügelchen sogleich beim Eintritt in den Apparat explodirten und zwar so rapide, dass das Brom in Substanz aus dem Apparate geschleudert wurde und das Sperrwasser in den Apparat zurückströmte. Dieser Missstand konnte auch durch Anwendung von dickwandigeren Kügelchen nicht überwunden werden, und es gelang uns erst, ein Hinausschleudern des Broms zu vermeiden, als wir dasselbe in mehrere kurze, starkwandige Capillarröhren aus schwer schmelzbarem Glase einschmolzen.

Allein auch so erfolgt die Verdampfung explosionsartig, und man hat keine Garantie, dass nicht ein Theil des Broms aus dem gelbglühenden Bauche des Apparates in den kälteren Hals verspritzt wird. Wir erhielten die folgenden Zahlen, deren Uebereinstimmung eine ziemlich mangelhafte ist:

4.30 4.14 3.94 3.99 3.78 4.20 4.14.

Diese Zahlen liegen zwischen den für Br_2 (5.52) und den für $\frac{2}{3}Br_2$ (3.68) berechneten. Zu einem ähnlichen Resultate ist auch Hr. Crafts gelangt, welcher seine Versuche mit freiem Brom (nicht mit nascirendem) angestellt hat. Bei der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens fand er die Bromdichte = 4.39 und 4.48.

Die geschilderten Uebelstände haben es uns bisher unmöglich gemacht, die Dampfdichte sehr flüchtiger Körper, wie freies Brom, Wasser[1]) etc., bei Gelbglut zu bestimmen; sie werden sich indess wahrscheinlich durch Anwendung viel grösserer Gefässe, als sie uns z. Z. zur Verfügung stehen, vermeiden lassen. Vorderhand werden wir weitere Versuche über Brom nur mittelst Platinbromid anstellen.

[1]) Alle unsere bisherigen Versuche, die Dampfdichte des Wassers bei Gelbglut zu bestimmen, scheiterten durch explosionsartiges Hinausschleudern der Substanz und Zurücksteigen des Sperrwassers in den Apparat.

Unsere Versuche bezüglich des Broms sind noch lückenhaft, da wir nur bei sehr hohen Temperaturen gearbeitet haben, noch nicht aber, wie wir es beim Chlor und Jod thaten, auch bei mittleren Wärmegraden; Versuche in dieser Richtung werden wir natürlich alsbald anstellen, in erster Linie, um zu prüfen, ob auch für das nascirende Brom die Dichte $\frac{2}{3}\,Br_2$ innerhalb so grosser Temperaturintervalle unveränderlich ist, wie beim Chlor und beim Jod. Obwohl diese Untersuchungen also noch mehrfacher Ergänzung bedürfen, glaubten wir aus dem zuvor angeführten Grunde, dieselben, so weit sie bisher gediehen, mittheilen zu sollen. Vorbehalten möchten wir uns schliesslich noch, einige Versuche über das nascirende Jod mittelst Platinjodid anzustellen.

---

115. Victor Meyer: Ueber calorimetrische Temperaturbestimmung.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

In seiner schönen Abhandlung über die Dichte der Halogene bei Glühhitze[1]) giebt Hr. Crafts eine eingehende Besprechung des von C. Meyer und mir beschriebenen Verfahrens der Dampfdichtebestimmung, und er bestätigt auf Grund eigener, bei verschiedenen Temperaturen angestellter Versuche die Zuverlässigkeit desselben. Dagegen richtet er sich gegen die von uns benutzte calorimetrische Methode der Temperaturmessung, deren Genauigkeit er bestreitet. Hr. Crafts möge mir erlauben, hierzu eine kurze Bemerkung zu machen. — Ich möchte zunächst darauf hinweisen, dass dieser Einwand unsere Dampfdichtebestimmungen nicht berührt, da bei denselben die Temperatur überhaupt gar nicht in Betracht kommt. Wenn wir dennoch Schätzungen der Temperatur ausführten, so geschah es, weil wir es von Interesse fanden, „wenigstens ungefähr zu wissen, bei welchen Wärmegraden wir arbeiteten.[2])“ Diese unsere Ausdrucksweise beweist wohl auf's Deutlichste, dass wir weit davon entfernt sind, unsere Temperaturbestimmungen für scharf zu halten. Allein den Zweck, eine ungefähre Kenntniss von den bei den Versuchen herrschenden Temperaturen zu geben, dürften dieselben doch wohl erreichen. Dies folgt sowohl aus ältern Versuchen anderer Forscher, als auch aus Bestimmungen, die C. Meyer und ich ausgeführt haben, bevor wir das Verfahren für unsere speciellen Zwecke benutzten.

Was die älteren Versuche betrifft, so verweise ich nur auf eine Arbeit, welche Hr. Roscoe[3]) im Jahre 1878 veröffentlicht hat. Er

---

[1]) Compt. rend. 90, 184.
[2]) V. und C. Meyer, diese Berichte XII, 1115.
[3]) Diese Berichte XI, 1196.

führte Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers bei Glühhitze nach dem von ihm modificirten Dumas'schen Verfahren aus, und ermittelte dabei die Temperatur (deren Kenntniss für die Ausrechnung der Dampfdichte bei diesem Verfahren erforderlich ist) calorimetrisch mittelst Platinblöcken. Er fand die Dichte des Quecksilberdampfes:

6.92 6.75 6.91 5.77 7.05, im Mittel: 6.69.

Die Uebereinstimmung mit der Theorie (6.91) ist eine sehr nahe, ja, abgesehen von dem vierten Versuch, eine ausgezeichnete; wenn aber die Temperaturbestimmungen nicht annähernd das Richtige getroffen hätten, so hätte diese Uebereinstimmung unmöglich erzielt werden können.

Wir unsererseits haben, um über den Grad der Genauigkeit des calorimetrischen Verfahrens eine Vorstellung zu erhalten, einige Bestimmungen der Siedetemperatur des Schwefels auf calorimetrischem Wege ausgeführt und dabei gefunden:

438° 8 C 435° 5 C 432° 7 C 435° 5 C, im Mittel 435° 6 C

während in Wahrheit der Siedepunkt des Schwefels für Zürich bei 444° 4 liegt.[1]) Es ist selbstverständlich, dass die Abweichung von der Wahrheit bei Gelb- und Weissglühhitze eine viel grössere sein muss, als bei so niederer Temperatur. Allein dennoch scheint mir aus Roscoe's und unseren Versuchen hervorzugehen, dass dem Verfahren zur Schätzung hoher Temperaturen eine Berechtigung nicht abgesprochen werden kann.

Zürich, Februar 1880.

---

116. E. Baumann und Ferd. Tiemann: Ueber indigweiss- und indoxylschwefelsaures Kalium.

(Vorgetragen von Herrn Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass in dem indoxylschwefelsauren Kalium der Rest einer eigenthümlichen phenolartigen Verbindung, des Indoxyls, enthalten ist, von welchem, wenn man es bei Anwesenheit oxydirender Agentien in Freiheit setzt, 2 Moleküle unter Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen zu einer chinonartigen Substanz, dem Indigo, zusammentreten.[2])

Wir haben in den angezogenen Mittheilungen hervorgehoben, dass eine analoge Umwandlung einer phenolartigen Verbindung, des Dimethylpyrogallussäureäthers, in eine chinonartige Substanz, das Cedriret, bereits bekannt ist, und haben Formeln mitgetheilt, welche die soeben erwähnte Natur des Indoxyls und Indigos zum Ausdruck

---

[1]) V. Meyer, diese Berichte IX, 1225.
[2]) Diese Berichte XII, 1098, 1192.

bringen, sowie der Ueberführung des ersteren in den letzteren Rechnung tragen.

Hr. A. Baeyer spricht in einer einige Monate später veröffentlichten Abhandlung die Ansicht aus, dass wahrscheinlich das indoxylschwefelsaure Kalium mit dem indigweissschwefelsauren Kalium identisch sei, und versucht gleichzeitig seine Zweifel an der Existenz der zuerst genannten Verbindung durch Versuche zu begründen. Das mitgetheilte Experiment ist das folgende:

Hr. Baeyer digerirt ein Gemisch aus 1 Th. Indigo, 1 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Kali, 2 Th. Wasser und 3—4 Th. pyroschwefelsauren Kaliums 12 Stunden bei 60°, verdünnt das Reactionsprodukt mit Wasser, filtrirt, schüttelt mit Luft, bis alles unveränderte Indigweiss als Indigo abgeschieden ist, filtrirt von Neuem und constatirt, dass Salzsäure in dem Filtrat einen dunklen Niederschlag hervorbringt, in welchem sich deutlich Indigo nachweisen lässt, wenn man die Flüssigkeit vor dem Ansäuren mit Eisenchlorid versetzt hat. Ob sich unter diesen Bedingungen wirklich indigweissschwefelsaures Kalium oder ein anderes Zersetzungsprodukt des Indigweisses bildet, welches bei Einwirkung von Eisenchlorid in Indigo zurückverwandelt wird, geht aus den Versuchen des Hrn. A. Baeyer nicht hervor.

Alle bis jetzt untersuchten phenolschwefelsauren Kaliumsalze werden in wässeriger Lösung durch Salzsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers mehr oder weniger leicht in saures schwefelsaures Kalium und das betreffende Phenol gespalten. Aus dem Umstande, dass bei der unter Abschluss der Luft und gelindem Erwärmen vorgenommenen Zersetzung des indoxylschwefelsauren Kaliums mit verdünnter Salzsäure keine Spur von Indigweiss, sondern ausschliesslich ein in Alkohol unschwer mit rother Farbe löslicher Körper entsteht, welcher nicht mehr in Indigo übergeführt werden kann und von uns als Condensationsprodukt des Indoxyls bezeichnet worden ist, haben wir geschlossen, dass es sich in dem vorliegenden Falle nicht um eine Verbindung des Indigweisses handeln könne.

Wir haben daher geglaubt, diese Eventualität trotz der nahen Uebereinstimmung der procentischen Zusammensetzung zwischen indoxylschwefelsaurem Kalium und einem eventuell möglichen indigweissdischwefelsauren Kalium, welche von Hrn. A. Baeyer besonders hervorgehoben wird[1]), in unseren früheren Abhandlungen nicht weiter ins Auge fassen zu sollen.

---

[1]) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung im indoxylschwefelsauren Kalium geschah im offenen Rohre. Der gefundene Wasserstoffwerth (2.85 pCt.) stimmt daher nicht besser auf das indigweissschwefelsaure Kalium (verl. 2.0 pCt.), wie Hr. Baeyer bemerkt, sondern auf das indoxylschwefelsaure Kalium (verl. 2.89 pCt.)

Gegen diese Beweisführung könnte der Einwand erhoben werden, dass Indigweiss durch verdünnte Säuren vielleicht in eine in Alkohol mit rother Farbe lösliche Verbindung umgewandelt wird.

Dass Indigweiss unter dem Einfluss verdünnter Säuren bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung erleidet, erhellt aus der bekannten Darstellungsweise dieses Körpers. Um das Verhalten des Indigweisses gegen verdünnnte und concentrirte Säuren bei höherer Temperatur zu prüfen, haben wir einige Versuche angestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass Indigweiss, sowohl wenn man die isolirte Verbindung als auch alkalische Lösungen derselben zum Versuch anwendet, bei dem blossen Erwärmen mit verdünnten Säuren, d. i. den bei der Zersetzung des indoxylschwefelsauren Kaliums innegehaltenen Bedingungen, nicht wesentlich verändert wird; erst längeres Kochen mit verdünnten Säuren oder kürzere Zeit andauerndes Sieden mit concentrirten Säuren bewirken eine tiefgreifende Zersetzung. Wir werden versuchen, dieselbe später weiter aufzuklären, constatiren aber schon heute, dass wir unter den Zersetzungsprodukten keinen Körper aufgefunden haben, welcher sich mit dem Condensationsprodukt des Indoxyls verwechseln lässt.

Nach unserer Ansicht von der Constitution des Indigos und des Indigweisses steht das letztere zu dem ersteren in der nämlichen Beziehung wie das Hydrochinon zum Chinon und ist daher ebenfalls als eine phenolartige Verbindung und zwar als ein zweiatomiges Phenol aufzufassen. Die zweiatomigen Phenole sind im Stande zwei verschiedene Aetherschwefelsäuren zu bilden, deren Constitution sich durch die folgenden allgemeinen Formeln:



ausdrücken lässt. Die nach der ersteren Formel zusammengesetzten Verbindungen haben sich bei den bisherigen Versuchen als sehr unbeständige erwiesen.

Wenn Indigweiss in der That eine phenolartige Verbindung ist, so muss dasselbe unter geeigneten Bedingungen in ätherschwefelsaure Salze überzuführen sein.

Um die von Hrn. A. Baeyer gegen die Existenz des indoxylschwefelsauren Kaliums erhobenen Einwände noch weiter zu prüfen, und in der Hoffnung, in dem indigweissdischwefelsauren Kalium einer bei Luftzutritt leichter als das Indigweiss selbst zu handhabenden Verbindung zu begegnen, haben wir die Darstellung desselben versucht.

Es hat sich dabei gezeigt, dass unter den bereits erwähnten, von Hrn. Baeyer innegehaltenen Bedingungen nicht nennenswerthe Mengen einer Verbindung entstehen, welche den an ein indigweisseschwefel-

saures Kalium *a priori* zu stellenden Anforderungen entspricht. Diese Anforderungen sind die folgenden:

Ein indigweissschwefelsaures Kalium muss durch Salzsäure zu Indigweiss, oder wenn Sauerstoff, resp. ein Oxydationsmittel zugegen ist, zu Indigo und gleichzeitig zu Schwefelsäure zersetzt werden.

Eine Verbindung von den soeben bezeichneten Eigenschaften haben wir besser nach folgendem Verfahren erhalten:

Etwa 25 g noch feuchtes, gut abgepresstes Indigweiss werden mit 25 g Kalilauge (1 : 2) im Wasserstoffstrom gelöst und darauf mit 12—15 g Kaliumpyrosulfat versetzt, wonach man das Ganze während einer Stunde schüttelt. Das syrupdicke, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Reactionsprodukt, welches alkalisch reagirt, aber keinen grossen Ueberschuss von freiem Alkali enthalten darf, wird mit der Luft in Berührung gebracht, bis das unangegriffene Indigweiss sich vollständig als Indigo abgeschieden hat. Nach der Filtration schüttelt man das Filtrat mit Aether, um Farbstoffe, welche der alkalischen Flüssigkeit durch dieses Lösungsmittel entzogen werden, zu entfernen. Die so behandelte Lösung wird behufs Abscheidung der grössten Menge der darin vorhandenen Sulfate mit dem sechsfachen Volum 99procentigen Alkohols versetzt und von dem dadurch entstandenen Niederschlage, in welchen irgendwie deutliche Mengen einer indigobildenden Substanz nicht übergehen, abfiltrirt. Aus dem mit Wasser versetzten Filtrat werden die letzten Reste der darin noch vorhandenen Sulfate durch Chlorbarium, und das überschüssige Chlorbarium durch Ammoniumcarbonat entfernt. Wir constatirten, dass auch mit den soeben erwähnten Fällungen keine indigoliefernde Verbindung niedergerissen wird, und erhielten so eine von Sulfaten vollständig befreite, hellgelb gefärbte Lösung, welche beim Schütteln mit Luft nicht mehr verändert wurde und mit welcher daher direct die Prüfung auf darin vorhandene ätherschwefelsaure Salze angestellt werden konnte.

Bei dem Ansäuren der Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure wurde dieselbe sofort blau, und beim Schütteln mit Luft schied sich daraus ein Niederschlag von Indigo ab. Wenn man nach Verlauf von 15—20 Minuten filtrirte, erhielt man ein klares Filtrat, aus welchem bei dem Erwärmen, mit oder ohne Zusatz von Eisenchlorid, kein Indigo mehr gewonnen werden konnte und welches mit Bariumchlorid einen deutlichen Niederschlag von Bariumsulfat gab.

Man kann aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtiges Eindampfen den Alkohol fast vollständig verjagen, ohne dass dadurch Zersetzung eintritt. Die wässerige Lösung zeigt gegen Salzsäure genau das soeben beschriebene Verhalten.

Wenn man die durch Erwärmen und stundenlanges Durchleiten eines Wasserstoffstromes von gelöstem Sauerstoff, soweit dies angeht,

befreite wässerige Lösung unter Ausschluss der Luft mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine bläulich weisse, in Aether lösliche Substanz in Flocken ab, welche alle für das Indigweiss charakteristischen Eigenschaften besitzt.

Wird die Lösung mit Aether überschichtet, mit Salzsäure angesäuert und geschüttelt, so erhält man keinen Niederschlag, sondern eine blauviolett gefärbte ätherische Lösung, aus welcher sich bei dem langsamen Verdunsten des Aethers an der Luft schöne Krystalle von reinem Indigo absetzen.

Wir haben uns durch das Experiment überzeugt, dass das Indigweiss aus seinen alkalischen Lösungen vollständig durch Schütteln mit Luft als Indigo gefällt wird.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht mithin unzweideutig hervor, dass unter den angegebenen Bedingungen in der That indigweissschwefelsaure Kalisalze gebildet werden. Die frisch bereiteten, noch nicht mit Alkohol ausgefällten Lösungen setzen, obschon sie sich beim Schütteln mit Luft nicht mehr verändern, selbst bei sehr vorsichtigem Eindampfen Indigo ab, während ein anderer Theil des Indigweisses in einer etwas beständigeren, allerdings durch Salzsäure ebenfalls leicht zersetzbaren Verbindung in der Lösung vorhanden ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass aus dem Indigweiss in der That zwei verschiedene Aetherschwefelsäuren, eine Mono- und eine Diätherschwefelsäure, entstehen.

Die Menge des gebildeten indigweissschwefelsauren Kaliums war unter allen Umständen sehr gering. Wir haben zu den obigen Versuchen mehr als 1 kg reines Indigweiss verwandt und die Versuchsbedingungen in mannichfachster Weise variirt, ohne zu günstigeren Resultaten zu gelangen. Alle Versuche, aus den erhaltenen verdünnten Lösungen die Verbindung durch vorsichtiges Verdampfen etc. zu isoliren, sind gescheitert, da dabei schliesslich immer vollständige Zersetzung eintrat.

Wir haben daher versucht, in den möglichst concentrirten Lösungen nach dem Versetzen mit Salzsäure und ausreichendem Schütteln mit Luft das gegenseitige Verhältniss der gebildeten Zersetzungsproducte (Indigo und Schwefelsäure) durch die Analyse festzustellen. Diese Versuche haben zu dem Ergebniss geführt, dass bei der Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf alkalische Lösungen des Indigweisses neben indigweissschwefelsauren Kalisalzen noch andere Verbindungen entstehen müssen, welche bei Zutritt der Luft nach dem Ansäuren, wenn nicht in Indigo, so doch in in Alkohol ebenfalls unlösliche Verbindungen umgewandelt werden. Zwischen den gefundenen Mengen des in Alkohol unlöslichen, blauen Niederschlags und der gebildeten, als Bariumsulfat bestimmten Schwefelsäure ergab sich kein constantes Gewichtsverhältniss; zuweilen wurden Resultate erhalten,

welche indigweissdischwefelsaures Kalium anzeigen, in anderen Fällen aber wurde soviel von dem blauen Niederschlage gewonnen, dass, wenn man denselben ausschliesslich als aus Indigo bestehend annimmt, die gefundene Schwefelsäure nicht einmal ausreicht, um mit der entsprechenden Menge Indigweiss indigweissmonoschwefelsaures Kalium zu bilden. Bei der Analyse des in Alkohol unlöslichen blauen Niederschlags wurden Werthe gefunden, welche nur annähernd und nicht scharf für Indigo stimmen und daher auf fremde Beimengungen hindeuten.

Bei der vergleichenden Untersuchung von Lösungen des indigweisschwefelsauren Kaliums und des indoxylschwefelsauren Kaliums haben wir die folgenden Resultate erhalten:

1) Beide Lösungen bleiben beim Schütteln mit Luft unverändert.

2) Fügt man verdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich aus der Lösung des indigweisschwefelsauren Kaliums sofort geruchloses Indigweiss ab, welches beim Schütteln mit Luft oder auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid rasch zu Indigo oxydirt wird. Die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums bleibt dagegen auf Zusatz verdünnter Salzsäure zunächst vollständig unverändert und scheidet erst beim Erwärmen ein fäcalartig riechendes Oel ab, welches sich nach einiger Zeit in eine rothe, in Alkohol und Aether lösliche, amorphe Substanz umwandelt. Die letztere enthält nur sehr geringe Mengen von Indigo, wenn man nicht vor dem Zusatz der Salzsäure Eisenchlorid hinzugefügt hat. Ist die Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums nicht vollständig rein und enthält sie noch andere reducirende Substanzen, so genügt zur Indigobildung Eisenchlorid als Oxydationsmittel nicht; man muss an Stelle desselben dann eine, freies Chlor enthaltende Salzsäure anwenden.

Das Verhalten des indigweisschwefelsauren und des indoxylschwefelsauren Kaliums gegen Salzsäure ist so verschieden, dass man darauf ein Verfahren zum Nachweis beider Verbindungen nebeneinander begründen kann. Versetzt man eine Lösung, welche sowohl indigweisschwefelsaures, als auch indoxylschwefelsaures Kalium enthält, mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure, so scheidet sich bei dem Schütteln mit Luft nach 10—15 Minuten die gesammte Menge des aus dem zuerstgenannten Körper in Freiheit gesetzten Indigweisses als Indigo ab; wenn man danach filtrirt, Eisenchlorid oder bei verunreinigten Lösungen freies Chlor enthaltende Salzsäure hinzufügt und erwärmt, so erhält man abermals einen Niederschlag von Indigo, welcher durch Oxydation des aus dem indoxylschwefelsauren Kalium gebildeten Indoxyls entstanden ist.

3) Versetzt man eine Lösung von indigweisschwefelsaurem Kalium mit Eisenchlorid und Salzsäure, so scheidet sich alsbald ein blauer Niederschlag von Indigo ab; stellt man den gleichen Versuch mit einer Lösung von indoxylschwefelsaurem Kalium an, so wird erst bei dem

Erwärmen Indigo gefällt; die Farbe der Lösung geht dabei vorher durch Grün in Blau über.

4) Die wässerige oder alkoholische Lösung des indigweissschwefelsauren Kaliums zersetzt sich bei wiederholtem Abdampfen, selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis, vollständig unter Abscheidung von Indigo; Lösungen von indoxylschwefelsaurem Kalium kann man beliebig oft eindampfen, ja mit überschüssigem Alkali im geschlossenen Rohre auf 160° erwärmen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Dass nach dem beschriebenen Verhalten des indigweissschwefelsauren und des indoxylschwefelsauren Kaliums von einer Identität beider Verbindungen nicht wohl die Rede sein kann, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Wir führen gleichwohl noch einige Versuche an, welche ebenfalls für die Verschiedenheit beider Substanzen sprechen.

Giebt man Kaninchen mit dem Futter fein gepulverten Indigo, so erhält man von den Thieren einen Harn, welcher auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sich blau färbt und nach kurzer Zeit Indigo abscheidet; das Filtrat zeigt die Jaffé'sche Indicanreaction, wie normaler Harn. Reicht man Hunden mit der Nahrung Indigo, so geht keine, auf blossen Zusatz verdünnter Salzsäure, Indigo liefernde Substanz in den Harn über; bringt man den Thieren aber feuchtes, in Papier eingewickeltes Indigweiss in den Magen, so wird ein saurer Harn entleert, welcher genau dieselben Eigenschaften wie der Harn der mit Indigo gefütterten Kaninchen besitzt.

Diese Versuche zeigen, dass der Indigo in Folge starker Reductionsprocesse im Darm der Kaninchen zum Theil zu Indigweiss reducirt und resorbirt wird, während im Darm der Hunde eine gleich stark reducirende Einwirkung nicht stattfindet.

Füttert man Kaninchen längere Zeit mit Indigo, so gehen sie unter Lähmungserscheinungen allmählich zu Grunde, der Harn solcher Thiere wird nach einiger Zeit eiweisshaltig. In den Nieren der mit Indigo gefütterten Kaninchen finden sich reichliche Ablagerungen von Indigo.

Es geht daraus hervor, dass das einmal resorbirte Indigweiss zum Theil im Organismus selbst in Indigo zurückverwandelt und nicht wie andere phenolartige Verbindungen grösstentheils in der Form von aetherschwefelsauren Salzen durch den Harn abgeschieden wird.

Bei den mit Indol gefütterten Thieren, deren Harn indoxylschwefelsaures Kalium in reichlicher Menge enthält, sind ähnliche Erscheinungen nie beobachtet worden.

Ob der auf Zusatz von Salzsäure aus dem Harn der mit Indigo resp. Indigweiss gefütterten Thiere sich ausscheidende Indigo von

der Zersetzung eines darin vorhandenen indigweissschwefelsauren Salzes herrührt, konnte durch den Versuch nicht entschieden werden, da die Menge der auf Zusatz von Salzsäure direct Indigo liefernden Verbindung unter allen Umständen nur sehr gering war. Das vollständig analoge Verhalten von Lösungen des künstlich erzeugten indigweissschwefelsauren Kaliums spricht jedoch für diese Annahme.

In einer früheren Mittheilung [1]) bestreitet Hr. Baeyer die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Vermuthung, dass die Synthese des Indigblaus aus Isatinchlorid zunächst auf der Umwandlung des letzteren in Indoxyl und auf der Oxydation des Indoxyls zu Indigo beruhe. Diese Frage kann endgültig nur auf experimentellem Wege entschieden werden. Wir constatiren aber von Neuem, dass das zunächst ölig abgeschiedene Indoxyl nicht, wie Hr. Baeyer meint, an der Luft zum grössten Theil verharzt, sondern selbst bei Abschluss der Luft unter dem Einflusse der Salzsäure zu einem rothen, amorphen, in Alkohol und Aether löslichen Farbstoff condensirt, dagegen bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels quantitativ in Indigo übergeführt wird, während die letztere Umwandlung sehr unvollständig stattfindet, wenn nur der Sauerstoff der Luft oxydirend einwirkt. Wir heben ferner hervor, dass bei der Oxydation des Indoxyls zu Indigo genau dieselben Farbenerscheinungen eintreten, wie sie Hr. Baeyer [2]) für die Umwandlung des Isatinchlorids in Indigo beschreibt.

Die übrigen theils directen, theils indirecten Angriffe, welche Hr. Baeyer [1]) gegen unsere Arbeit gerichtet hat, enthalten keine sachlichen Einwände, wir glauben daher, auf dieselben nicht eingehen zu sollen.

---

117. S. Natanson: Ueber Fittica's viertes Nitrophenol.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Auf der 1879 in Baden stattgehabten Naturforscherversammlung [3]) hielt Hr. Fittica einen Vortrag über ein neues (viertes) Mononitrophenol, welches im Gegensatz zu den drei bekannten flüssig sein und gegen 190° sieden soll.

Da daselbst die Darstellungsweise dieser Verbindung ziemlich genau angegeben ist, so habe ich einige Versuche angestellt, um die neue, der Kekulé'schen Theorie entgegenstehende Verbindung kennen zu lernen.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1318.
[2]) Diese Berichte XII, 457.
[3]) Siehe Bernthsen: Die Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden; diese Berichte XII, 2188.

Nach der dort angegebenen Vorschrift wurden je 25 g Phenol und Salpetersäureäther mit einem Gemenge von 80 g Wasser und 160 g concentrirter Schwefelsäure gemischt und erwärmt.

Das Erwärmen wurde 4—5 Stunden bei 50° C. fortgesetzt, da bei kürzerer Einwirkung keine genügende Ausbeute erhalten wurde. Nach beendeter Einwirkung wurde die oberste Schicht abgehoben und für sich rectificirt.

Das bei 193° übergehende Oel wurde besonders aufgefangen. Ueber 193° destillirte nichts mehr, da die Masse in der Retorte zähe wird und verkohlt.

Wird das bei 193° siedende Oel mit Natronlauge behandelt, so erstarrt es zu rothen Prismen.

Diese wurden auf Porzellan abgesaugt, hierauf in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Hierbei fällt allerdings zuerst das Nitrophenol als Oel nieder. Bald jedoch erstarrt es zu den gelben, bei 45° schmelzenden Krystallen des Orthonitrophenols. Dass sich dasselbe zuerst als Oel abscheidet beruht darauf, dass die Neutralisationswärme, auch bei äusserlicher Kühlung, die zunächst liegenden Moleküle erreicht und zum Schmelzen bringt. Mit Wasserdämpfen destillirt das so abgeschiedene Nitrophenol leicht fast vollständig über. Die im Destillat sich ausscheidenden Krystalle zeigten alle Eigenschaften des gewöhnlichen Orthonitrophenols; zum Ueberfluss wurde noch eine Stickstoffbestimmung von denselben ausgeführt, welche gab:

	Gefunden	Berechnet
N	10.16	10.05 pCt.

Das orangefarbige Kalksalz $(C_6H_4NO_3)_2Ca$ krystallisirt, wie Fritsche angiebt, mit 1 Mol. H_2O.

	Gefunden	Berechnet
Ca	11.14	11.36 pCt.
H_2O	9.73	10.22 -

Das Kalisalz $C_6H_4NO_2KO + 1H_2O$ ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	20.19	20.00 pCt.
H_2O	9.05	9.23 -

Der wässrige Destillationsrückstand, welcher nach der völligen Abdestillation des Orthonitrophenols übrig blieb, wurde nun auf andere Nitrophenole untersucht.

Beim Ausschütteln mit Aether gab er an diesen nur sehr wenig Substanz ab, welche beim Verdunsten zurückblieb und weisse Krystalle bildete, die ohne weitere Reinigung genau bei 114° schmolzen, also Paranitrophenol waren.

Die unterhalb 193° siedenden Oele wurden nun ebenfalls auf ein neues Nitrophenol untersucht. Durch fractionirte Destillation konnte

eine bei 180—183° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, welche als Phenol mit etwas Nitrophenol erkannt wurde.

Die kleine Menge höher siedenden Rückstandes zeigte dieselben Erscheinungen wie sie für das bei 193° siedende oben beschrieben wurden.

Diese Versuche wurden, um jede Täuschung auszuschliessen, untereinander 5 Mal mit je 25g Phenol ausgeführt und stets dieselben oben angeführten Erscheinungen beobachtet.

Schliesslich wurde noch die Ausbeute an Nitrophenol controlirt. Sie betrug nach dieser Methode 22 pCt. an Orthonitrophenol und 0.5 pCt. an Paranitrophenol, so dass man sagen kann, dass die Methode der Hauptsache nach reines Orthonitrophenol ergiebt.

Berlin, Organ. Laborat. der Technischen Hochschule.

---

118. E. v. Gerichten: Zur Constitution des Phtalylchlorids.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Febr. 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die glatte Bildungsweise von Phtalsäureäthern aus Phtalylchlorid dieses als echte Säurechlorid der Formel $C_6H_4<^{CO\,Cl}_{CO\,Cl}$ erscheinen lässt, befremdet die leichte Entstehung von Phtalid, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$, Phtalophenon, $C_6H_5<^{C(C_6H_5)_2}_{CO}>O$, der Phtaleïne u. s. w. aus demselben Chlorid. So wies A. Baeyer auf das gleichzeitige Entstehen z. B. des Phenolphtaleïns und des Phtalsäurephenyläthers bei Einwirkung von Phenol auf Phtalylchlorid hin. (Diese Berichte IV, 659). Während also einmal bei Annahme der normalen Structur des Phtalylchlorids bei der Bildung des Phenolphtaleïns, $C_6H_4<^{C(C_6H_4\,OH)_2}_{CO}>O$, ein Sauerstoffatom des Chlorids durch die Phenolreste und dann das Chlor durch Sauerstoff ersetzt erscheint, werden bei der Bildung des Aethers $C_6H_4(COO\,C_6H_5)_2$ direct die beiden Chloratome substituirt. Eine Erklärung für dieses auffallende Verhalten des Phatlylchlorids fände sich vielleicht in der Annahme, dass dasselbe ein Gemenge zweier Chloride sei, deren eines so: $C_6H_4<^{C\,Cl_2}_{CO}>O$ constituirt ist, während das andere $C_6H_4<^{C\,O\,Cl}_{C\,O\,Cl}$ ist. Dem Chloride, $C_6H_4<^{C\,Cl_2}_{CO}>O$, würde dann entsprechen das Phtalid, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O$, durch einfache Reduction des Chlorids erhalten, ferner das Phtalophenon, $C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2}_{CO}>O$,

die Phtaleïne z. B. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{matrix} > O$ u. s. w. Nähere Abkömmlinge des Chlorids mit der normalen Structur wären die Phtalsäureäther. — Gegen diese Annahme spricht aber die bis jetzt noch nicht beobachtete Bildung eines isomeren Phatlophenons und allenfalls isomerer Phtaleïne. — Mit der Annahme einer derartigen Constitution des Chlorids: $C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} > O$ lässt sich die Bildung des Phtalids u. s. w. und der Phtalsäureäther im Allgemeinen viel leichter vereinigen, als die Bildung des Phtalids, besonders des Phtalophenons mit der Annahme der normalen Structur des Phtalylchlorids.

Während also einerseits die leichte Ueberführbarkeit des Chlorids in Phtalsäureäther für die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix}$ spricht, befürwortet die Bildung des Phtalids, des Phtalophenons u. s. w. die Annahme der Structur $C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} > O$ für das Phtalylchlorid. Da diese Frage demnach weder durch die Thatsache der leichten Aetherbildung, noch durch die Aufklärung der Constitution des Phtalids u. s. w. bis jetzt endgültig erledigt ist, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der Lösung der Frage näher zu treten.

Behandelt man Phtalid in der Siedehitze mit Chlor, um analog der Bildung von Benzoylchlorid aus Benzaldehyd, Phtalylchlorid zu erhalten, so entweichen nur ganz geringe Mengen von Salzsäure und das Phtalid bleibt im Wesentlichen unverändert. Dagegen reagirt das Phtalid äusserst energisch mit Phosphorpentachlorid. Die Reaction beginnt schon bei 60—80°. Es entweicht Salzsäure, die Farbe der Reactionsmasse geht allmählig von Grün in Blau über und durch schwaches Erhitzen auf 100—150° wird die Reaction zu Ende gebracht. Nach Abdestilliren der Phosphorverbindungen im Kohlensäurestrom hinterbleibt ein, beim Erkalten zu grossen Krystallen erstarrendes Oel. Durch Extrahiren mit Ligroin, Entfärben mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren aus Ligroin werden farblose Krystalle eines bei 88° schmelzenden Körpers gewonnen. Die Ausbeute aus Phtalid beträgt ca. 20 pCt., bei Anwendung von 3 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalid. Der Körper ist stark chlorhaltig.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_8H_4Cl_4O$
C	37.1	37.1	37.2	—	37.2 pCt.
H	1.7	1.7	1.7	—	1.55 -
Cl	—	—	—	55.1	55.0 - .

Es ist demnach im Phtalid an Stelle des Wasserstoffs in der Seitenkette und an Stelle eines der beiden Sauerstoffatome Chlor getreten. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, wird durch Kochen mit Wasser, in dem er völlig unlöslich ist, nicht

zersetzt, nur ganz langsam durch Kochen mit Kalihydrat: wesentlicher Unterschied von Phtalid, zersetzt wird der Körper sehr leicht durch gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure. Es entweicht viel Salzsäure und zurück bleibt eine chlorfreie Säure. Letztere ist durch ihren Schmelzpunkt 210° und den ihres Anhydrids 129° als Phtalsäure charakterisirt. Zersetzung in demselben Sinne erfährt der Körper erst bei einstündigem Kochen mit Alkohol (Phtalsäureäthyläther) oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (phtalsaures Kali). Er siedet unter schwacher Zersetzung bei ungefähr 275° C. Mit Phenol reagirt er schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Salzsäureentwicklung. Das Reactionsprodukt, behandelt mit Kalihydrat (schwache Phtaleïnfärbung), ausgeschüttelt mit Aether, hinterlässt Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 70°. Durch Kochen mit wässrigem Kali werden sie nicht, oder nur sehr allmählig angegriffen, durch Kochen mit alkoholischem Kali sofort in Phtalsäure und Phenol gespalten. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$
C	75.70	75.47 pCt.
H	4.6	4.4 - .

Der Körper ist demnach identisch mit Phtalsäurephenyläther, Schmelzpunkt 70°.

Behandelt man Phtalylchlorid (1 Molekül) mit wenig mehr als 1 Molekül Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohre bei 210—220° etwa 50 Stunden lang, so erhält man nach Abdestilliren der Phosphorverbindungen im Kohlensäurestrom u. s. w. aus Ligroin zuerst krystallisirende Prismen vom Siedepunkt 88°. (Nach dem Erkalten war in den Röhren kein Druck zu bemerken.) Die weitere Untersuchung dieses Körpers ergab völlige Identität desselben mit dem aus Phtalid durch Phosphorpentachlorid erhaltenen Chloride. Aus den Mutterlaugen von den Krystallisationen dieses Chlorides werden in der Kälte tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 47° erhalten und zwar scheint dieser neben dem Chlorid vom Schmelzpunkt 88°, aus Phtalylchlorid entstehende Körper in grösserer Menge sich zu bilden als ersteres. Seine Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_4Cl_4O$
C	37.2	—	37.3 pCt.
H	1.5	—	1.55 -
Cl	—	54.9	55.0 - .

Der Körper ist also isomer mit dem Chloride vom Schmelzpunkt 88°.

Bei der Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit alkoholischem Kali liefert er ebenfalls eine chlorfreie Säure, die sich

als Phtalsäure erwies. Er siedet unter schwacher Zersetzung bei 262°. Im Allgemeinen scheint sich merkwürdiger Weise dieses Chlorid zu verhalten, wie das isomere vom Schmelzpunkt 88°. Mit Phenol liefert es neben allerdings viel stärkerer Phtaleïnbildung, Phtalsäurephenyläther, gegen wässerige Kalilauge ist es ebenso resistent wie das Chlorid vom Schmelzpunkt 88°, und mit Anilin liefert es dasselbe Reactionsprodukt wie dieses. Von letzterer Reaction konnte Aufklärung der Constitution beider isomerer Chloride erwartet werden. Da diesen nur zwei Formeln entsprechen können:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_3 \\ COCl \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \\ CCl_2 \end{matrix} > O$$

und es sich nur darum handeln kann, zu entscheiden, welchem die eine und welchem die andere zukommt, so war von dem Chloride mit den Benzotrichloridreste zu erwarten, dass es ein Reactionsprodukt

$C_6H_4 < \begin{matrix} C(NC_6H_5NHC_6H_5) \\ CO\,NH\,C_6H_5 \end{matrix}$, das andere ein solches $C_6H_4 < \begin{matrix} C(NC_6H_5) \\ C(NC_6H_5) \end{matrix} > O$

liefern würde. Aber beide Chloride liefern mit Anilin ein und dasselbe Produkt. Die Reaction erfolgt schon bei 70°. Der resultirende Körper ist chlorfrei, krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden Schüppchen und hat den Schmelzpunkt 152—153°. Er ist löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht löslich in Aether, in Chloroform, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Löslich in concentrirter Salzsäure, in Eisessig, auf Zusatz von Wasser fällt er wieder aus. Seine Analyse ergab: (I. aus Chlorid Schmelzpunkt 88°, II. aus Chlorid Schmelzpunkt 47° dargestellt.)

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} CNC_6H_5 \\ CO \end{matrix} > NC_6H_5$	Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} C(NC_6H_5NHC_6H_5) \\ CO\,NH\,C_6H_5 \end{matrix}$
C	80.2	80.4	80.5	79.7 pCt.
H	4.65	4.65	4.69	5.37 „

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird das Anilid zersetzt in Phtalsäure und Anilin. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 200°. Durch Kochen mit Ammoniak und wenig Alkohol wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch Kochen mit Wasser oder wässriger Kalilauge.

Dieses gleiche Verhalten beider Chloride $C_8H_4Cl_4O$ aus Phtalylchlorid wies auf eine physikalische Metamerie hin. Aber alle Bemühungen, eine solche nachzuweisen, bewiesen das Nichtvorhandensein einer physikalischen Metamerie. Wird der Körper vom Schmelzpunkt 88°, der wegen des höheren Schmelzpunktes die stabilere Modification repräsentiren dürfte, überschmolzen und nun rasch in Eis gestellt oder langsam erkalten gelassen, so erstarrt er in beiden Fällen

und zeigt genau wieder seinen früheren Schmelzpunkt. Das Chlorid vom Schmelzpunkt 47°, einmal geschmolzen, erstarrt nicht beim Erkalten. Bleibt lange Zeit flüssig, oft wochenlang, nach endlichem Erstarren zeigt es wieder den früheren Schmelzpunkt. Geschmolzen und rasch in Eis gestellt, erstarrt es ebenfalls nicht. Wird in das geschmolzene Chlorid vom Schmelzpunkt 47° in der Kälte ein kleiner Krystall des Chlorides, Schmelzpunkt 88°, eingelegt, so löst sich letzterer ruhig auf und nach dem Erstarren zeigt die Masse wieder den Schmelzpunkt 47°. Eine physikalische Isomerie ist demnach ausgeschlossen. Ebensowenig darf bei der geringen Differenz der Siedepunkte beider Chloride und der Leichtigkeit, mit der sie nur Phtalsäure, keine Diphtalylsäure liefern, an eine Polymerie gedacht werden. Für beide Chloride kann man demnach nur schwanken zwischen den zwei Formeln (I.) $C_6H_4<^{CCl_3}_{COCl}$ oder (II.) $C_6H_4<^{CCl_2}_{CCl_2}>O$. Da das Phtalylchlorid beide Chloride liefert, so kann es unmöglich als normales Säurechlorid $C_6H_4<^{COCl}_{COCl}$ constituirt sein, da ein solches Chlorid kein Chlorid von der Formel (II) zu liefern im Stande ist. Es kann das Phtalylchlorid also nur in der Art constatirt sein; $C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$, oder es muss als Gemenge eines Körpers mit der normalen Säurechloridstructur und eines Körpers von der Constitution $C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$ aufgefasst werden. Gegen die letztere Annahme spricht übrigens ausser den am Eingange angegebenen Gründen, der bekanntlich, äusserst constante Siedepunkt des Phtalylchlorids.

Hr. Carl Bodewig war so freundlich, mir folgendes mitzutheilen über die von ihm an beiden Chloriden vom Schmelzpunkt 88° und 47° ausgeführten Krystallmessungen:

„I. Chlorid vom Schmelzpunkt 88°.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.03915 : 1 : 0.52649,$$
$$\beta = 83° 45'.$$

Formen: $a = \infty P 2 = 210$; $p = \infty P = 110$;
$b = \infty \breve{P} \infty = 010$; $l = \breve{P} \infty = 011$;
$q = -2\breve{P}\infty = 201$; $r = +2\breve{P}\infty = \bar{2}01$.

Normalenwinkel.

*l : l an $c = 011 : 0\bar{1}1 = 55° 15'$
*p : p an $b = 1\bar{1}0 : \bar{1}10 = 88° 8'$
*p : l vorne $= 110 : 011 = 66° 24'$.

Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Ebene der optischen Axen $\# \infty \breve{P} \infty = 010$.

II. Chlorid vom Schmelzpunkt 47°.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.05538 : 1 : 1.8065$; $\beta = 86^{\circ}\ 22'$.

Formen: $c = 0P = 001$, $a = \infty\breve{P}\infty = 100$

$p = \infty P = 110$; $o = -\breve{P}2 = 122$; $w = +\breve{P}2 = \bar{1}22$.

Die Krystalle sind farblos, tafelförmig nach $c = 001$.

Normalenwinkel:

$*a : o = 100 : 122 = 65^{\circ}\ 57'$

$*c : o = 001 : 122 = 62^{\circ}\ 9'$

$*o : o = 122 : 1\bar{2}2 = 106^{\circ}\ 3\frac{1}{2}'$.

Die Krystalle spalten ziemlich gut nach a. Auf dieser Fläche bemerkt man in convergentem, polarisirten Lichte die optischen Axen in $\infty\breve{P}\infty$ dispergirt mit ziemlich stark geneigter Mittellinie.

Die Messungen können bei beiden Arten von Krystallen nur als angenäherte gelten, da dieselben an der Luft bald trübe werden."

Zur völligen Aufklärung der relativen Constitution beider Chloride sind Versuche mit dem in der Seitenkette chlorirten Orthotoluylsäurechloride $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Cl \\ COCl \end{matrix}$ und mit dem Chloride des Phtalalkohols $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}$ im Gange. Ebenso bin ich mit dem Studium der weiteren Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf beide Chloride momentan beschäftigt.

München, den 24. Februar 1880.

Referate.

Der Vorstand der Chem. Gesellschaft hat beschlossen, statt der bisherigen Correspondenzen aus einzelnen Ländern systematisch geordnete Referate aus den wichtigeren Fachjournalen erscheinen zu lassen. Die von dem Vorstande ernannten Berichterstatter werden die von ihnen erstatteten Referate mit ihren Namen zeichnen. Mit der Anordnung dieser Referate ist der Unterzeichnete für das Jahr 1880 betraut worden.

Das zu dem Ende vereinbarte Programm stellt sich die Aufgabe, zunächst den Inhalt aller Originalmittheilungen wiederzugeben, welche den

Gebieten der anorganischen, organischen, analytischen und physiologischen Chemie angehören, sofern er durch die Berichte der Gesellschaft nicht bereits bekannt geworden ist. In diesem Sinne soll erschöpfend über den Jahrgang 1880 nachstehender Zeitschriften referirt werden:

	Abgekürzt.
Annalen der Chemie	Ann. Chem.
Annales de chimie et physique	Ann. chim. phys.
Annalen der Physik u. Chemie	Ann. Phys. Chem.
Archiv der Pharmacie	Arch. Pharm.
Bulletin de l'Académie Royale des Science de Belgique	Bull. Acad. Belg.
Bulletin de la société chimique de Paris	Bull. soc. chim.
Chemical News	Chem. News.
Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences	Compt. rend.
Gazzetta chimica Italiana	Gazz. chim.
Journal für practische Chemie	Journ. pr. Chem.
Journal of the chemical society of London	Chem. societ.
Journal für physiologische Chemie	Journ. phys. Chem.
Journal of the american chemical society	Amer. chem. soc.
Monatsberichte der preussischen Academie der Wissenschaften	Berl. Acad. Ber.
Moniteur scientifique	Mon. scient.
Proceedings of the Royal society of London	Royal soc.
Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftl. Classe d. Kais. Academ. d. Wissenschaften. Wien	Wien. Acad. Ber.
Zeitschrift für analytische Chemie	Zeitsch. anal. Chem.

E. Mylius.

Anorganische Chemie.

Ueber die Dichtigkeit des Chlors bei hohen Temperaturen v. J. M. Crafts. *(Compt. rend. 90, 183.)* Bei Wiederholung der Dampfdichtebestimmung des Chlors, nach der Methode von V. Meyer im Perrot'schen Ofen (diese Berichte XII, 1426), in einem etwas abgeänderten Apparat, welcher die Zuleitung von Chlorgas in den erhitzten Porcellancylinder gestattete, wurde die Ausdehnung des Chlors auch bei der Gelbgluth in regelmässiger Weise verlaufend gefunden. 10 ccm Chlor verdrängten 10.37 und 10.24 ccm Luft, andererseits verdrängten 10 ccm Luft, in den mit Chlor gefüllten Apparat geleitet, 9.98 und 10.0 ccm Chlor. Dagegen lieferte Brom, nach der Methode von Meyer bestimmt, in der Gelbgluth die Dampfdichte 4.39 und 4.48

statt 5.57, und ebenso Jod 6.01 und 5.93 statt 8.795 (auf Luft bezogen), so dass bei dieser Temperatur der Ausdehnungscoëfficient des Broms statt 1 = 1.2, der des Jods 1.5 ist. Pinner.

Ueber die angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure v. F. Kessler. *(Ann. Chem. 200, 256.)* Gegenüber der von Spring angezweifelten Existenz der Pentathionsäure werden von Kessler die früher von ihm angegebenen Thatsachen (Pogg. Ann. 74, 249), einfach aufrecht erhalten. Pinner.

Ueber die Salze der Chlorchromsäure von G. Prätorius. *(Ann. chem. 201, 1.)* Chlorchromsaures Magnesium, $Mg\,Cr_2\,O_6\,Cl_2 + 9\,H_2\,O$, durch Auflösen äquivalenter Mengen von Magnesiumcarbonat, Chromsäureanhydrid und Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 in der nöthigen Menge Wasser erhalten, bildet hellröthlich gelbe, glasglänzende, etwas hygroskopische Krystalle, schmilzt bei 66° in seinem Krystallwasser, zersetzt sich unter Chlorentwickelung bei 135—140°, verliert über Schwefelsäure $4\,H_2O$ und ist leicht löslich in Wasser. Nickelchlorochromat $Ni\,Cr_2\,O_6\,Cl_2 + 9\,H_2O$ und Cobaltchlorochromat, $Co\,Cr_2\,O_6\,Cl_2 + 9\,H_2\,O$, werden durch Hinzufügen von Chromoxychlorid zur concentrirten Lösung der normalen chromsauren Salze dargestellt. Sie bilden dunkelorangegelbe, sehr hygroskopische kleine Tafeln, die beim Nickelsalz ein grünliches, beim Cobaltsalz ein bläuliches Farbenspiel zeigen und verlieren über Schwefelsäure Krystallwasser (das Nickelsalz anscheinend $5\,H_2\,O$, das Cobaltsalz $7\frac{1}{2}\,H_2\,O$). Das Nickelsalz schmilzt bei 46—48° und beginnt bei 90° sich zu zersetzen, das Cobaltsalz schmilzt bei 40° und zersetzt sich bei 114°. Zinkchlorochromat, $Zn\,Cr_2\,O_6\,Cl_2 + 9\,H_2\,O$, krystallisirt schwierig und bildet kleine, röthlichgelbe, äusserst zerfliessliche Prismen oder Plättchen, schmilzt bei ca. 37.5° und beginnt bei 100° sich zu zersetzen. Das Natriumchlorochromat, $Na\,CrO_3\,Cl + 2\,H_2\,O$ bildet harte, dunkelrothgelbe, bei Handwärme schmelzende Prismen, die erst bei 110° Wasser und Chlor verlieren. Bariumchlorochromat, $Ba\,Cr_2\,O_6\,Cl_2 + 2\,H_2\,O + 4\,C_2\,H_4\,O_2$ wird durch Mischen von Chromoxychlorid mit in Eisessig aufgeschlämmtem Bariumchromat und Zusatz einer concentrirten wässerigen Chromsäurelösung erhalten. Es bildet dunkelrothgelbe, grosse, durchsichtige Krystalle, die sehr schnell mattgelb und undurchsichtig werden, in wenig Wasser sich auflösen, durch mehr Wasser aber unter Abscheidung von Bariumchromat sich zersetzen. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur erwärmten Lösung, bis Chlor sich zu entwickeln beginnt, das Chlorbariumchlorochromat, $Ba\,Cl\,Cr\,O_3\,Cl$, welches in goldglänzenden, prismatischen Nadeln auskrystallisirt, hygroskopisch ist, in wenig Wasser sich löst und durch mehr Wasser sich zersetzt. Dasselbe Salz, $Ba\,Cl\,Cr\,O_3\,Cl$, aber mit $2\,H_2\,O$ krystallisirt, wird bei Anwendung

von verdünnter Salzsäure, statt der concentrirten, erhalten. Es ist eine mattglänzende, tombackähnliche, luftbeständige, krystallinische Substanz, die sich gegen Wasser, wie das wasserfreie Salz verhält. Strontiumchlorochromat, $SrCr_2O_6Cl_2 + 4H_2O$, durch Lösen von Strontiumchromat und Chromoxychlorid in Eisessig und Versetzen der Lösung mit etwas Wasser und Chromsäure erhalten, scheidet sich als dunkelrothgelbe, metallisch glänzende, sehr hygroskopische Krystallmasse aus. Es schmilzt unzersetzt bei 72°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und verwittert langsam über Schwefelsäure. Calciumchlorochromat, $CaCr_2O_6Cl_2 + 5H_2O$, ist ein gelber, zerfliesslicher Körper, schmilzt bei 56°, ist sehr leicht in Wasser löslich und verwittert leicht über Schwefelsäure. Alle Chlorochromate werden durch Basen zersetzt. Die Versuche, Chlorochromate des Cadmiums und des Eisenoxyds darzustellen, blieben ohne Erfolg. Pinner.

Ueber Molybdänoxychloride v. W. Püttbach (*Ann. Chem. 201, 123*). Molybdänoxytetrachlorid, MoO_2Cl_4, wird durch Vereinigung von MoO_2Cl_2 und $MoCl_5$ im Chlorstrom erhalten. Aequivalente Mengen von MoO_2 und Molybdänmetall werden getrennt in eine Glasröhre gebracht und Chlor darüber geleitet. Es ist ein glänzend grünes, krystallinisches Sublimat, das an der Luft unter Wasseranziehung schnell mit einer rothen Schicht sich überzieht und ist identisch mit dem von Blomstrand beschriebenen, grünen Acichlorid $Mo_9O_8Cl_{32}$. Als Nebenprodukt bildet sich ein braunes Oxychlorid $Mo_2O_3Cl_4$. Das Oxytetrachlorid liefert beim Sublimiren im Kohlensäurestrom ein schwarz violettes, krystallisirtes, nicht flüchtiges Produkt, $Mo_2O_3Cl_6$, welches an trockener Luft ziemlich beständig ist und in Wasser und Säuren sich farblos löst. Beim Sublimiren im Wasserstoffstrom, in mässiger Wärme, liefert das Oxytetrachlorid einen in braunrothen Nadeln krystallisirenden Körper, $Mo_3O_3Cl_7$, der durch Behandeln mit Wasser, worin er unlöslich ist, von unzersetztem Tetrachlorid befreit werden kann. Das violette Oxychlorid, $Mo_2O_3Cl_6$, verwandelt sich beim stärkeren Erhitzen im Kohlensäurestrom, in eine, in hellrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, $Mo_3O_5Cl_8$, die von kalter concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, in heisser Schwefelsäure und in Salpetersäure sich löst. Daneben entstehen das Oxytetrachlorid, $MoOCl_4$, und das Dioxydichlorid, MoO_2Cl_2. Pinner.

Notizen über Mangandioxyd v. C. R. Alder Wright und A. E. Menke. (*Chem. Society. 1880, I, 6.*) Bei der Untersuchung von Manganhyperoxyden verschiedener Darstellungsweise, fand sich der Gehalt an nutzbarem Sauerstoff etwa eben so hoch, wie von den früheren Beobachtern angegeben wird. Da jedoch von diesen unberücksichtigt gelassen wurde, dass bei der Fällung von MnO_2, in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien ein Theil der letzteren mit niederfällt, so bedürfen die aus früheren Versuchen berechneten Formeln

einer Berichtigung. Auch der Wassergehalt wurde im Gegensatz zu früheren Angaben wechselnd gefunden. Mangandioxyd, durch Zersetzung von Permanganat mittelst HNO_3 gewonnen, erfuhr im Vacuum allmähliche Verminderung des Wassergehaltes. Das Mittel aus zahlreichen Analysen führte zur Formel, $29\,MnO.O_{27}.K_2O.8\,H_2O$. Eine andere ebenso gewonnene Probe ergab dagegen die Formel $34\,MnO.O_{33}.K_2O.22\,H_2O$. Nach 6 Wochen war der Wassergehalt von 11.56 pCt. auf 9.54 pCt. gesunken. Eine dritte Probe, mit grösserem Ueberschuss von Salpetersäure dargestellt, zeigte denselben Ausfall an Sauerstoff bei geringerem Kaligehalt. Alle diese Präparate gaben bei 100° keinen, bei 210° während 24 Stunden 0.4 pCt. O ab. Die letzten Spuren des Wassers sind in Folge der Bildung von Kalihydrat nur durch Glühen mit Kaliumbichromat auszutreiben. Wurde eine Probe in concentrirter Salzsäure gelöst und mit verdünnter Salpeterlösung ($3\,KNO_3$ auf $1\,MnO_2$), gefällt, so enthielt der Niederschlag 4.29 pCt. Kali, während durch Fällung mit Wasser ein Präparat mit 0.95 pCt. Kali gewonnen wurde. Es scheint demnach unter diesen Umständen KNO_3 oder KCl durch MnO_2 zersetzt zu werden. Der Mindergehalt an nutzbarem Sauerstoff betrug im ersten Falle 1.86 pCt., im zweiten 4.75 pCt., ist also bei Mehrgehalt an Kali geringer. Dieselbe Erfahrung wurde bei dem aus Mangansulfat und Kaliumpermanganat gewonnenen Dioxyd gemacht. Bei Anwendung heisser verdünnter Lösungen entsprach die Zusammensetzung desselben der Formel $15\,MnO_2.K_2O$, der Wassergehalt ungefähr, soweit dessen Inconstanz dies zu ermitteln zuliess, dem Ausdruck $3\,MnO_2.H_2O$. — Wenn MnO_2 durch Cl oder Br aus Lösungen gefällt wird, die essigsaures Alkali enthalten, so wird bekanntlich Alkali mit niedergerissen. Bei 25fachem Ueberschuss von Kali ist der Niederschlag zusammengesetzt $50\,MnO_2.7\,K_2O$. Aus kaliärmeren Flüssigkeiten erhält man Niederschläge mit weniger Kali, aber freilich auch mit weniger nutzbarem Sauerstoff. — Wird Mangandioxyd 12 Stunden mit Kalilauge gekocht, so erhält man: $21\,MnO_2.4\,K_2O.19\,H_2O$. Diese Formel stimmt nicht mit der von **Morawski** und **Striegl** berechneten: $8\,MnO_2.K_2O.3\,H_2O$. Dieselbe Formel wurde von M. und St. auch für das durch Reduction von Permanganat mittelst organischer Stoffe gewonnene Mangandioxyd gegeben. Statt dessen wurden bei der Reduction mittelst Glycerin oder Alkohol Präparate von der Zusammensetzung $12\,MnO.O_9.K_2O$; $35\,MnO.O_{22}.2\,K_2O$; $20\,MnO.O_{18}.3\,K_2O$ gewonnen. — Mangandioxyde mit dem geringsten Gehalt an wirksamem Sauerstoff wurden erhalten, wenn Manganchlorür durch Pottascheüberschuss gefällt und durch 30stündiges Blasen mit Luft oxydirt wurde, sowie bei der Reduction von Permanganatlösung mittelst SO_2 in der Kälte. Man erhielt dadurch $52\,MnO.O_{27}.K_2O$ im ersten, $14\,MnO.O_{12}.K_2O$ im zweiten Falle. — Die reinsten Dioxyde ent-

stehen durch Zersetzung warmer Permanganatlösung mittelst verdünnter Schwefelsäure: $23\,MnO_2 . K_2O . 22\,H_2O$, sowie durch Erhitzen von Mangannitrat auf 150—160°. Das in dem auf letzterem Wege gewonnenen MnO_2 enthaltene Alkali ist durch Wasser fast völlig wegzuwaschen, demnach nicht chemisch gebunden. So gewonnenes Dioxyd bildet übrigens mit kalter Schwefelsäure im Gegensatz zu allen übrigen Präparaten kein Mangansulfat. Die Bestimmungsmethoden von Mangan, welche auf Umwandlung in Dioxyd beruhen (Kessler, *Zeitschr. anal. Chem.* 1879, 18 und Pattinson, *Chem. society* 1879, I, 365), wurden brauchbar gefunden und durch eine neue vermehrt, wonach die mit viel Bromwasser versetzte saure Manganlösung mit frisch gefälltem Zinkcarbonat behandelt wird. Der Niederschlag wird mit Eisensulfat und Permanganat oder Bichromat titrirt. Diesen Methoden ist die von Guyard vorzuziehen, wenn man sie modificirt, indem man dem zur Fällung des Mangansalzes bestimmten Permanganat auf 1 Th. MnO_2 10 Th. Zinksulfat zusetzt. Die Lösung darf nur schwach sauer sein und sollte auf 0.1 g Mangansalz 150—200 ccm Wasser enthalten, während die Permanganatlösung mit einem Gehalt von 0.5 pCt. anzuwenden ist. Von dem durch Glaswolle abzufiltrirenden Mangan gehören $\frac{2}{3}$ der untersuchten Lösung an. C. Schotten.

Organische Chemie.

Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen das Licht fortzupflanzen von J. W. Brühl (*Ann. Chem. 200, 139*) befindet sich in kürzerer Mittheilung in diesen Berichten XII, 2135. Pinner.

Ueber α-Methyloxybernsteinsäure, das Produkt der Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Acetessigäther v. George H. Morris (*Chem. soc. 1880, I, 6*). Die Säure nach Demarçay (Compt. rend. 82, 1337), durch mehrtägiges Erhitzen von Acetessigäther mit wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohr auf 100° und Kochen des hierbei entstehenden Cyanids mit verdünnter Salzsäure dargestellt, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln (Schmelzp. 108° C.), ist sehr zerfliesslich, leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind mit Ausnahme des in Blättchen krystallisirenden Silbersalzes nur krystallinisch oder amorph und zerfliesslich. Die wässrige Lösung des Bariumsalzes lässt sich, entgegen der Beobachtung Demarçay's, kochen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° erhitzt, lieferte die Methyloxybernsteinsäure nicht die erwartete Pyroweinsäure, sondern durch weitere Zersetzung Kohlensäure und Butter-

säure. Bei der Destillation bildet sie unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Citraconsäureanhydrid (Siedp. 210—215°), daneben durch Zersetzung des letzteren: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure und einige der niedrig siedenden Alkohole, wahrscheinlich Methyl-, Aethyl- und Isobutylalkohol. Die durch die Entstehungsweise der α-Methyloxybernsteinsäure gegebene Structurformel,

$$CH_3 . C(CH_2 . COOH)OH . COOH,$$

bestimmt auch die Structur der isomeren Citramal- und Itamalsäure. Bekannt sind jetzt 5 Säuren von der Bruttoformel $C_5H_8O_5$.

C. Schotten.

Ueber die Zersetzung der Substitutionsprodukte der niederen Fettsäuren durch Wasser v. G. C. Thomson (*Ann. Chem. 200, 75*). Die Halogensubstitute der Fettsäure werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt; die Chloressigsäure, die nach 30stündigem Kochen etwa zur Hälfte, nach 8tägigem Kochen völlig zersetzt ist, liefert hierbei sehr reine Glycolsäure, welche bei 76—77° schmilzt und in grossen, durchsichtigen, monosymmetrischen Tafeln krystallisirt. Die α-Brompropionsäure wird leicht zu gewöhnlicher Milchsäure, die β-Jodpropionsäure schon bei 16stündigem Kochen vollständig in Acrylsäure und Hydracrylsäure, die α-Brombuttersäure in α-Oxybuttersäure und Crotonsäure, die α-Bromisobuttersäure in Oxyisobuttersäure und Methacrylsäure zerlegt.

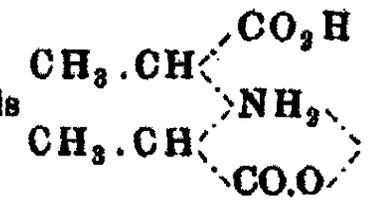
Pinner.

Ueber die bei der Destillation der Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf entstehenden Säuren v. A. Cahours u. E. Demarçay (*Compt. rend. 90, 156*). Ausser den bereits früher aufgefundenen Säuren, welche bei der Destillation der bei Verseifung der Fette entstehenden Fettsäuren im Dampfstrom entstehen: Buttersäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, sind jetzt noch in geringer Menge Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen worden.

Pinner.

Ueber die verschiedenen Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak v. S. C. Passavant, mitgetheilt v. E. Erlenmeyer (*Ann. Chem. 200, 120*). Wird Aldehydammoniak mit der äquivalenten Menge 30procentiger Blausäure vermischt und mässig starke Schwefelsäure (1 : 3) bis zur sauren Reaction hinzugefügt, so scheidet sich unter Erwärmen Amidopropionitril, $CH_3 . CH(NH_2) . CN$, als Oel ab. Lässt man die Mischung mit dem Oel, geschützt vor dem directen Sonnenlicht, stehen, so bilden sich nach mehreren Tagen lange Nadeln von Imidopropionitril, $(CH_3 . CH . CN)_2NH$, nach 4—5 Wochen bei öfterem Umschütteln der Masse kurze Krystalle von Hydrocyanaldin, $(CH_3 . CH . CN)_3N$, und nach noch längerem Stehen Krystalle von Parahydrocyanaldin. Das Amidopropionitril, $CH_3 . CH(NH_2) . CN$, geht beim Trocknen zum Theil unter Ammoniakverlust in Imidopropionitril über. Wird die ätherische Lösung

des Oels mit Salzsäuregas gesättigt und der entstandene Niederschlag in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so erhält man das Platindoppelsalz in gelben Nadeln, welches beim Kochen mit Salzsäure glatt zu Ammoniak und Alanin verseift wird. Das Imidopropionitril, identisch mit dem von Urech (diese Ber. VI, 1114) beschriebenen Körper: $(CH_3.CH.CN)_2NH$, bildet lange klinorhombische, bei 68° schmelzende Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, ziemlich leicht in Weingeist und Aether, weniger in Wasser sich lösen, beim Erhitzen mit Silbernitrat Cyansilber liefern und in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas ein weisses, krystallinisches, durch Wasser zersetzbares Chlorhydrat geben. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, besser mit Barytwasser, wird das Imidopropionitril in Imidopropionsäure übergeführt, $C_6H_{11}NO_4$, die bei gewöhnlicher Temperatur ein Syrup, bei 100° ein amorphes, sehr hygroskopisches, in Weingeist und Aether unlösliches Pulver ist und das amorphe Barytsalz $(C_6H_{10}NO_4)_2Ba$ und amorphe Kalksalz $(C_6H_{10}NO_4)_2Ca$ bildet. Ihre Constitution wird als



angenommen.

Auf Zusatz von Kaliumnitrit zu der mit Salpetersäure versetzten Lösung von Imidopropionitril entsteht das Nitrosopropionitril, $C_6H_8N_4O$, als schwach gelbes, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches, beim Erhitzen sich zersetzendes Oel. Das Hydrocyanaldin, $C_9H_{12}N_4$, durch Aether von Amido- und Imidopropionitril zu befreien, besitzt die von Strecker angegebenen Eigenschaften. Es bildet klinorhombische, kurze Krystalle, schmilzt bei 115°, sublimirt bei langsamem Erhitzen unzersetzt, ist leicht in heissem, weniger in kaltem Weingeist, noch weniger in Wasser, am leichtesten in Aceton löslich. In Schwefelkohlenstoff ist es kaum, in Aether ziemlich schwer löslich, leichter in einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril. Das Parahydrocyanaldin, $(C_9H_{12}N_4)_n$, entsteht nicht nur bei halbjährigem Stehen der Mischung von Aldehydammoniak, Blausäure und Schwefelsäure, sondern auch beim Erwärmen eines Gemisches von Amido- und Imidopropionitril mit Salzsäure und bildet rhombische, bei 230—232° schmelzende Krystalle, die äusserst wenig in Wasser und Weingeist, sehr leicht in Aceton sich lösen. Beim Erwärmen mit Silbernitrat giebt es schwieriger wie Hydrocyanaldin Cyansilber; gegen Kalilauge verhält es sich wie Hydrocyanaldin, indem es unter Ammoniakentwickelung Aldehydharz liefert.

Die sog. Strecker'sche Base, $C_9H_{15}N_5$, konnte durch Stehenlassen von Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure nicht erhalten werden, vielmehr entstand stets ein Gemenge

von Amido- und Imidopropionitril neben braunen, zähen Massen, und es wird deshalb die Existenz dieser Base in Zweifel gezogen.

Pinner.

Ueber die Existenz des Acetonins v. W. Heintz (*Ann. Chem. 201, 102*). Durch Wiederholung der Versuche von Städeler, das schon früher in seiner Existenz angezweifelte Acetonin, $C_9H_{18}N_2$, darzustellen, gelangt Heintz zum Resultat, dass Städeler statt des vermeintlichen Acetoninoxalats ein Gemisch von saurem, oxalsaurem Triacetonamin und neutralem, oxalsaurem Diacetonamin in Händen gehabt habe. Ebenso wurde bei Wiederholung der Versuche von Mulder, das Acetonin durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, kein Acetonin aufgefunden, sondern im Wesentlichen dieselben Produkte, welche aus Ammoniak und Aceton ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff entstehen (Di- und Triacetonamin), ausserdem schwefelhaltige Körper und eine Verbindung, die vielleicht C_3H_7N (Isopropylenimid, Dehydroacetonamin) ist, so dass die Entstehung des Acetonins auch nach dieser Methode für unbegründet und die Existenz desselben als äusserst unwahrscheinlich betrachtet werden muss.

Pinner.

Ueber das Verhalten des Triacetonamins zu Jodäthyl von W. Heintz (*Ann. Chem. 201, 90*). Jodäthyl erzeugt sehr langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur (100°), mit Triacetonamin eine grosse Anzahl von Zersetzungsprodukten (Ammoniumjodid, Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylammoniumjodide, das Jodhyrat des Dehydrotriacetonamins und amorphe, von einander nicht zu trennende Basen, neben Aceton und dessen Condensationsprodukten), ohne dass sich Aethyltriacetonamin mit Sicherheit nachweisen lässt. Pinner.

Notiz über die Darstellung des neutralen Essigsäureglycerinäthers v. H. Schmidt (*Ann. Chem. 200, 99*). Das von Berthelot durch Erhitzen von Diacetin mit Eisessig auf 250° erhaltene Triacetin entsteht schon bei 40stündigem Kochen von Glycerin mit 2 Th. Eisessig am Rückflusskühler und ist ein bei 267—268° siedendes farbloses Oel, bei 27° in 5.6 Th. Wasser löslich. Pinner.

Ueber Diallylacetessigester und seine Derivate v. C. Wolff (*Ann. Chem. 201, 45*). Aus dieser in den Berichten (X, 1956) bereits mitgetheilten Untersuchung ist nur nachzutragen, dass bei der Oxydation der Diallylessigsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 in der That Tricarballylsäure entsteht. Pinner.

Ueber Butallylmethylcarbinol v. J. K. Crow (*Ann. Chem. 201, 42*). Durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische und auf Wasser geschichtete Lösung von Allylaceton, $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$, wird der oben bezeichnete Alkohol, $C_6H_{12}O$ (vergl. diese Ber. X, 2242),

als eine bei 138—139° siedende Flüssigkeit erhalten. Sein Acetat siedet bei 147—149°; mit Brom vereinigt er sich zu einem in der Wärme leicht zersetzlichen Dibromid. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Zink und Jodallyl auf Acetessigester und Diäthylacetessigester v. O. Hofmann (*Ann. Chem. 201, 73*). Zink und Jodallyl wirken auf Acetessigäther wie Natrium und Jodallyl, es entstehen Allyl- und Diallylacetessigäther neben deren Zersetzungsprodukten; auf Diäthylacetessigäther wirken diese Reagentien beim Erwärmen zersetzend ein, indem der äthylirte Acetessigäther zum Theil in Diäthylessigäther verwandelt wird. Pinner.

Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure v. H. Schnapp (*Ann. Chem. 201, 62*) ist bereits in diesen Berichten (X, 1953) mitgetheilt. Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Methylcrotonsäure von Aug. Rücker (*Ann. Chem. 201, 54*) ist bereis in diesen Berichten (X, 1954) mitgetheilt. Pinner.

Untersuchungen über die ungesättigten Säuren v. R. Fittig. A. **Aethylcrotonsäuren** v. Allen B. Howe (*Ann. Chem. 200, 21*). Die Aethylcrotonsäure schmilzt, wie Geuther und Wackenroder angegeben, bei 41°, siedet bei 209°, wird durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert, vereinigt sich sehr schwierig mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu der Säure $C_6H_{11}BrO_2$, welche für sich bei 25° schmilzt, aber in Berührung mit Wasser viel früher flüssig wird und erst bei 0° erstarrt und durch Natriumamalgam zur gesättigten Säure, $C_6H_{12}O_2$, reducirt wird. Diese Säure siedet bei 194—195°, bleibt bei —15° flüssig, besitzt schwachen, nicht unangenehmen Geruch und ist ziemlich löslich in Wasser. Das Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$, bildet dünne glänzende Blättchen, die in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem (bei 26.5° lösen 100 Th. Wasser 16 Th. Salz); das Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet durchsichtige, leicht lösliche Krystalle; der Aethyläther, $C_6H_{11}O_2 . C_2H_5$, ist eine leicht bewegliche, bei 151.5° siedende Flüssigkeit. Ob diese Säure identisch ist mit der bekannten Diäthylessigsäure, wie man nach der allgemein angenommenen Constitution der Aethylcrotonsäure glauben sollte, muss nach den gefundenen Differenzen in den Eigenschaften der Säure mit den früher angegebenen Eigenschaften der Diäthylessigsäure vorläufig unentschieden bleiben. Die Säure ist deshalb als Hydroäthylcrotonsäure bezeichnet worden. Setzt man Natriumcarbonat zu der mit dem zehnfachen Gewicht Wasser übergossenen Brombydroäthylcrotonsäure, so findet schon bei 0° Zersetzung statt, und zwar vorzugsweise in Kohlensäure und in Amylen, welches bei 37—38° siedet und ein bei 178—180° destillirendes Dibromid liefert, während nur zum kleinen Theil Aethylcro-

tonsäure regenerirt wird. Durch Wasser wird die gebromte Säure bei 100° ebenfalls zum grösseren Theil in Kohlensäure und Amylen, zum viel kleineren Theil in eine Oxycapronsäure, wahrscheinlich Diäthoxalsäure zersetzt. Die Aethylcrotonsäure vereinigt sich leicht mit Brom zu Dibromhydroäthylcrotonsäure, welche durchsichtige, bei 80.5° schmelzende Krystalle bildet, durch Sodalösung in Kohlensäure, ein gebromtes Amylen, C_5H_9Br (das sich sehr leicht zu oxydiren scheint), etwas Aethylcrotonsäure und eine Dioxycapronsäure, Hexoxrinsäure, zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet die zweifach gebromte Säure durch Wasser bei 100°, nur dass weniger Bromamylen und Kohlensäure sich bilden. Die Hexerinsäure, durch wiederholtes Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether erhalten, bildet farblose, rhombische, bei 141° schmelzende Prismen und ist sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether löslich. Das Calciumsalz ist äusserst leicht löslich und trocknet zum Gummi ein, das Bariumsalz wird nur als dicker Syrup erhalten, das Kupfersalz kann in Krystallen erhalten werden, jedoch scheint es mit verschiedenem Krystallwasser zu krystallisiren und geht sehr leicht in unlösliches, basisches Salz über.

Pinner.

B. Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure von **K. Stahl, L. Landsberg** und **Fr. Engelhorn** (*Ann. Chem. 200, 42*). Die Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$, löst sich unter Wärmeentwickelung in dem gleichen Vol. concentrirter Bromwasserstoffsäure auf und nach kurzer Zeit scheidet sich **Monobromcapronsäure**, $C_6H_{11}BrO_2$, als farbloses, bei — 18° nicht erstarrendes und nicht destillirbares Oel ab. Ebenso löst sich Hydrosorbinsäure in Jodwasserstoffsäure und bildet nach kurzer Zeit die bei — 18° nicht erstarrende ölige **Jodcapronsäure**, $C_6H_{11}JO_2$. Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, löst sich in stark überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure und scheidet nach kurzer Zeit ein aufschwimmendes Oel ab (Bromhydrosorbinsäure?), welches allmählich zu Boden sinkt und krystallisirt. Diese aus Schwefelkohlenstoff umzukrystallisirende Substanz ist **Dibromcapronsäure**, $C_6H_{10}Br_2O_2$, bildet wasserhelle, bei 68° schmelzende Krystalle und ist isomer mit der durch Vereinigung von Brom und Hydrosorbinsäure früher (Ann. 161, 309) gewonnenen **Isodibromcapronsäure**, welche sich bei wiederholter Darstellung als dickes, schon bei 50° sich zersetzendes Oel erwies. Dijodcapronsäure aus Sorbinsäure und Jodwasserstoffsäure konnte nicht erhalten werden. Bei der Reduction der Brom- oder Jodcapronsäure mit Natriumamalgam entsteht neben regenerirter Hydrosorbinsäure normale Capronsäure. Durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Natriumcarbonat wird die Bromcapronsäure ohne Kohlensäureentwickelung zu Hydrosorbinsäure, von welcher es vorläufig unentschieden bleibt, ob sie mit der ursprünglichen Hydrosorbinsäure identisch oder isomer ist, und zu einer

Oxycapronsäure, $C_6H_{12}O_3$, zersetzt, deren Kalksalz eine amorphe zerfliessliche Masse und deren Silbersalz ein weisser Niederschlag ist. Beim längeren Verweilen im Exsiccator wird die Säure in Wasser unlöslich und kann dann erst durch Erwärmen mit ziemlich viel Wasser in Lösung gebracht werden. Die Dibromcapronsäure wird durch Wasser und Natriumcarbonat zu Sorbinsäure zersetzt, die Isodibromcapronsäure zu Sorbinsäure und (zum kleinen Theil) Oxyhydrosorbinsäure, die jedoch nicht genügend constatirt werden konnte. Die Tetrabromcapronsäure wird durch Wasser gar nicht, durch Natriumcarbonat leicht in verschiedene Produkte (Sorbinsäure, bromhaltige Säuren und bromhaltige indifferente Oele) zersetzt, deren leichte Zersetzlichkeit die Untersuchung verhindert. Pinner.

Brenzterebinsäure v. J. Bredt und R. Fittig *(Ann. Chem. 200, 58)* Die sog. Brenzterebinsäure, d. h. das unten näher bezeichnete Gemenge, löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure, ohne dass ein Additionsprodukt auch nach langem Stehen auskrystallisirt. Destillirt man die mit Wasser verdünnte Lösung, so scheidet das neutrale Destillat auf Zusatz von Pottasche ein bei 206° siedendes Oel, $C_6H_{10}O_2$, ab, das innere Anhydrid der Oxyisocapronsäure, Oxyisocapronsäurelacton (die inneren Anhydride der Oxysäuren werden mit dem Namen Lactone belegt), welches beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Oxyisocapronsäure liefert.

Die Brenzterebinsäure absorbirt Bromwasserstoffgas bei 0° und nach einiger Zeit beginnt eine Krystallausscheidung eines Additionsprodukts, das in kaltem Wasser unlöslich, beim gelinden Erwärmen damit unter Zersetzung sich löst. In einer „Nachschrift über die Natur der Brenzterebinsäure“ (S. 259) geben die Herren Bredt und Fittig an, dass die bislang als Brenzterebinsäure bezeichnete Flüssigkeit ein Gemenge ist, das im Wesentlichen das oben beschriebene bei 206° siedende Lacton enthält (circa 80 pCt.). Das reine Lacton erstarrt bei 0° und schmilzt bei 7 bis 8°. Pinner.

Zur Kenntniss der Methacrylsäure von Fr. Engelhorn *(Ann. Chem. 200, 65)*. Die Methacrylsäure vereinigt sich, wenn sie mit 4—5 Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° stehen gelassen wird, mit Bromwasserstoff zu einer bei 22° schmelzenden β-Bromisobuttersäure, welche beim Behandeln mit Barytwasser quantitativ wieder in ihre Componenten zerfällt. Die schon früher beschriebene Polymerisation der Methacrylsäure vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell, wenn die Säure mit Salzsäure in Berührung ist, ferner beim längeren Aufbewahren der Säure und beim andauernden Erwärmen derselben auf 130°. Diese polymere Säure ist eine weisse porcellanartige Masse, die in kaltem Wasser aufquillt, bei 300° ohne zu schmelzen sich zersetzt und in Alkalien und in Ammoniak sich langsam löst. Gegen Säuren und Oxydationsmittel ist sie sehr be-

ständig. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium amorphe Niederschläge, die beim Erwärmen mit Wasser steinhart werden, um beim Erkalten ihre weiche elastische Beschaffenheit wieder anzunehmen. Pinner.

Ueber die Synthese der normalen Nonylsäure und einer mit der Palmitinsäure isomeren Säure v. Fr. Jourdan *(Ann. Chem. 200, 101)*. Aus normalem Heptyljodid und Natriumacetessigäther wurde der Heptylacetessigäther als ein bei 271—273° siedendes Oel vom spec. Gew. 0.9324 erhalten. Das bei der Spaltung des Aethers durch weingeistige Kalilauge erhaltene Methyloctylketon, $C_{10}H_{20}O$, siedet bei 214—215°, erstarrt in einer Kältemischung, besitzt angenehmen, an Erdbeeren erinnernden Geruch, hat das spec. Gew. 0.8294 bei 17.7° und verbindet sich mit Natriumbisulfit. Die durch Zersetzung des Aethers mit Kalilauge erhaltene Heptylessigsäure ist identisch mit der von Franchimont und Zincke aus Normaloctylcyanid erhaltenen Nonylsäure. Die Bildung des Diheptylacetessigäthers erfolgt sehr langsam und nur bei Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit ohne Entstehung erheblicher Mengen von Methyloctylketon und Diheptylessigäther, $C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$, (eine bei 308.5—311° siedende Flüssigkeit). Der Acetäther siedet bei 331—333°. Das durch Zersetzen des Aethers mittelst Kalilauge erhaltene Methyldiheptylcarbinketon, $CH_3.CO.C_{15}H_{31}$, ist eine zwischen 300—304° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.826 bei 17°, die in der Wärme angenehm pfefferminzartig riecht und nur schwer mit Natriumbisulfit sich verbindet. Bei der Zersetzung des Diheptylacetessigäthers durch sehr concentrirte Kalilauge entsteht fast nur Diheptylessigsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, welche eine bei 26—27° schmelzende, paraffinartige Masse ist, unter 80—90 mm Druck bei 240—250° siedet, sich kaum in Wasser, sehr leicht in den anderen Lösungsmitteln löst und mit Ausnahme des Kupfersalzes wenig charakteristische Salze bildet. Die Alkalisalze sind Seifen, das Bariumsalz $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$, ist ein weisser Niederschlag, der aus Weingeist in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt, das Magnesiumsalz eine pflasterartige Masse, das Kupfersalz $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$, ein amorpher Niederschlag, der aus Weingeist durch vorsichtigen Wasserzusatz körnigkrystallinisch abgeschieden wird und bei 227° schmilzt. Pinner.

Ueber Kalklevulose v. Eug. Péligot *(Compt. rend. 90, 153)*. Wird gelöschter und gesiebter Kalk (12—15 g), mit ½ l einer 6—8 proc. Invertzuckerlösung zusammengeschüttelt, schnell filtrirt und das Filtrat auf 0° abgekühlt, so bilden sich farblose Krystalle von Kalklevulose, $C_6H_{12}O_6.Ca(OH)_2$, die schnell mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet weiss sind, bei 15° in 137 Th. Wasser sich lösen, stark alkalisch reagiren und in Lösung sich bald färben, überhaupt wie Kalkdextrose sich verhalten. Lufttrocken enthält die Verbindung noch

$1H_2O$ und zersetzt sich in diesem Zustand beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen, indem sie sich in eine braune, dicke Masse verwandelt. Pinner.

Darstellung von Jod- und Bromderivaten des Benzols v. W. H. Greene *(Compt. rend. 90, 40)*. Lässt man Chlorjod in mit etwas Chloraluminium versetztes Benzol eintropfen, so entsteht unter Salzsäureentwickelung Jodbenzol neben höher jodirtem Benzol. Ebenso entsteht leicht Mono- und Dibrombenzol beim Erwärmen von mit Chloraluminium versetztem Benzol mit Brom. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Phenolaldehyde v. P. Barbier *(Compt. rend. 90, 37)*. Durch Erhitzen von salicyliger Säure, Paroxybenzaldehyd, Orthohomosalicylaldehyd und Orthohomoparoxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° und nachfolgende Rectification wurden die Acetate derselben dargestellt. Das Salicylaldehydacetat, $C_6H_4(OC_2H_3O).CHO$, siedet bei 254—256°, verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit und erstarrt leicht in einer Kältemischung. Das Acetat des Paroxybenzaldehyd siedet bei 260° und verbindet sich mit Natriumbisulfit. Das Acetat des Orthohomosalicylaldehyds, $C_7H_6(OC_2H_3O)CHO$, siedet gegen 267° und die isomere Verbindung bei 275°. Die Reaction beim Salicylaldehyd erfolgt in der Weise, dass sich zunächst das Triacetat $C_6H_4(OC_2H_3O).CH(OC_2H_3O)_2$ bildet, welches man durch Waschen des Rohprodukts mit Sodalösung in feinen, bei 100° schmelzenden Nadeln erhalten kann. Wird das Rohprodukt mit Kalilauge ausgezogen, so erhält man das Diacetat $C_6H_4(OH).CH(OC_2H_3O)_2$, in bei 104—105° schmelzenden, grossen, farblosen Krystallen. Pinner.

Ueber eine neue Synthese des Saligenins v. W. H. Greene *(Compt. rend. 90, 40)*. Beim Erhitzen von 3 Th. Methylenchlorid, 3 Th. Phenol, 4 Th. Natriumhydrat und 5 Th. Wasser auf 100° entsteht in geringer Menge Saligenin, durch Neutralisiren des Rohprodukts, Ausschütteln mit Aether und Lösen des Aetherrückstandes in heissem Wasser zu isoliren. Pinner.

Ueber das Phenyllactimid v. E. Posen *(Ann. Chem. 200, 97)*. Die früher beschriebene Amidohydrozimmtsäure liefert beim Auflösen in schwach erwärmter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit rauchender Salzsäure das Chlorhydrat $C_9H_{11}NO_2.HCl$, dagegen trübt sich die Lösung der Amidosäure in mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure sehr bald und scheidet das Phenyllactimid, C_9H_9NO, ab, welches aus kochendem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist und wodurch es nicht in die Amidosäure zurückverwandelt wird, in seidenglänzenden, bei 146—147° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Metallsalze der Amidosäure konnten nicht dargestellt werden. Pinner.

Studien über die Chinasäure, Chinon und damit verwandte Substanzen von O. Hesse *(Ann. 200, 232)*. Bei 10stündigem Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid entsteht das Tetracetat des Chinids, $C_7H_6O_5(C_2H_3O)_4$, als amorphe, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser schwer lösliche und unter kochendem Wasser schmelzende Substanz, die bei 115° zusammenbackt und bei 124° schmilzt. Bei der Einwirkung von Brom auf Chinasäure in wässeriger Lösung entsteht, wie Fittig und Macalpine angeben, nicht direct, sondern erst beim Eindampfen, Protocatechusäure (früher als Hydrochinoncarbonsäure von Hesse bezeichnet) daneben eine zweite in Wasser weniger leicht lösliche Säure, deren Zusammensetzung nicht ermittelt worden ist. Durch concentrirte Salzsäure wird Chinasäure bei 140—150° unter Kohlensäureabspaltung und Verkohlung zu Hydrochinon und Paroxybenzoësäure zersetzt. Beim Schmelzen mit Natriumhydrat liefert die Chinasäure nur Protocatechusäure. Vom Chinon, welches aus kochendem Ligroïn gut umkrystallisirt werden kann, wurde ein Acetylderivat darzustellen vergeblich versucht. Das Hydrochinon wird beim Erhitzen mit Eisenoxydsulfat zu einer tintenartigen, mit Aether nicht extrahirbaren Masse zersetzt, durch Salpetersäure bei genügender Kühlung zum Theil zu Chinon, bei längerer Einwirkung zu Oxalsäure oxydirt. Das aus dem Diacetat erhaltene Dinitrohydrochinondiacetat, dessen Schmelzpunkt zu 94° (nach Nietzky 96°), angegeben ist, liefert ein leicht veränderliches Diamidoprodukt, dessen weingeistige Lösung mit Eisenchlorid sich kirschroth färbt. Das Dipropionat, $C_6H_4(OC_3H_5O)_2$, durch Erhitzen von Hydrochinon mit Propionsäureanhydrid auf 150° erhalten, krystallisirt in grossen, bei 113° schmelzenden Blättern und giebt bei halbstündigem Stehen seiner Lösung in rauchender Salpetersäure ein Mononitroderivat, $C_6H_3(NO_2)(OC_3H_5O)_2$, welches bei 86° schmelzende, blassgelbe Blätter bildet, mit Natronlauge sich blau, mit Ammoniak sich braun, dann purpur, dann blau färbt. Das Chinhydron wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Chinon und Hydrochinon, welches in das Diacetat sich verwandelt, zersetzt. Aus der Menge des entstandenen Diacetats schliesst Hesse, dass das Chinhydron aus gleichen Mol. Chinon und Hydrochinon, und nicht, wie Wichelhaus annimmt, aus 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon bestehe. Auch für das Phenochinon nimmt Hesse die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O$ an und nicht die von Wichelhaus angegebene $C_{18}H_{14}O_4$. Als Beweis gilt hauptsächlich die gefundene Wasserstoffmenge, ferner die aus Chinon (und Phenol) erhaltene Quantität Phenochinon (233—250 Th.), während nach der Gleichung $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O = C_{18}H_{16}O_4$ 273 Th., nach der Gleichung $2C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O = C_{18}H_{14}O_4 + C_6H_4(OH)_2$ nur 136 Th. entstehen sollten. Natürlich wird auch

für das Methylchinhydron die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2 . 2\,C_6H_4OH(OCH_3)$ und nicht $C_{20}H_{18}O_6$ angenommen. Planer.

Ueber das Fluoranthen, einem neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer v. Rud. Fittig u. Henry Liepmann, zweite Mittheilung, *(Ann. chem. 200, 1)*. Eine bequemere Reinigung des aus Pyren und Fluoranthen bestehenden Rohmateriale kann durch fractionirte Destillation bei 60 mm Druck, wobei das Fluoranthen bei 250—251°, das Pyren bei 260° siedet, ausgeführt werden. Die Dampfdichtebestimmung des Fluoranthens ergab die für die Formel, $C_{15}H_{10}$, berechnete Zahl. Bei vorsichtiger Oxydation des Kohlenwasserstoffs entsteht, wie schon früher angegeben, neben der Diphenylenketoncarbonsäure in kleiner Menge das Fluoranthenchinon, $C_{15}H_8O_2$, welches nach Entfernung der Säure durch Sodalösung mit dem noch unangegriffenen Fluoranthen eine, bei 120° schmelzende Verbindung, $C_{15}H_8O_2 . 2C_{15}H_{10}$ bildet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, besser durch Natriumbisulfit zerlegt werden kann. Bei der, übrigens rasch erfolgenden Oxydation, scheint dieses Chinon ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrannt zu werden. Dagegen ist die als zweites Oxydationsprodukt des Fluoranthens auftretende Diphenylenketoncarbonsäure sehr widerstandsfähig gegen weitere Oxydation, weshalb auch zu ihrer Darstellung das Rohmaterial direct verwendet werden kann. Beim vorsichtigen Erwärmen mit rauchender Salpetersäure liefert die Ketoncarbonsäure ein Mononitroderivat, welches beim Erkalten in hellgelben Nadeln sich abscheidet und durch das Barytsalz gereinigt, bei 245—246° schmilzt. Das Bariumsalz, $(C_{14}H_6 . NO_2 . O_2)_2Ba + 4H_2O$, (lange hellgelbe Nadeln), ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Von der beim Schmelzen der Diphenylenketoncarbonsäure mit Kaliumhydrat erhaltenen Isodiphensäure, $C_{14}H_{10}O_4$, bildet der Methyläther, $C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$, asymmetrische, bei 69.5° schmelzende Krystalle und der Aethyläther eine dicke, fast farblose Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert die Isodiphensäure, Isophtalsäure. Durch Reduction der Diphenylenketoncarbonsäure mit Natriumamalgam entsteht eine als **Fluorensäure**,

$$C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO_2H \\ | \quad\quad \diagdown \\ C_6H_3 \cdot\quad CH_2 \end{matrix}$$

bezeichnete Säure, die undeutliche, bei 245 — 246° schmelzende Krystalle bildet, ohne Zersetzung sublimirt und deren **Bariumsalz**, $(C_{14}H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$, silberglänzende Schuppen, deren **Calciumsalz**, $(C_{14}H_9O_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, zarte Nadeln bildet, die beide in Wasser schwer löslich sind. Der Aethyläther, $C_{14}H_9O_2 . C_2H_5$, durch Sättigen der weingeistigen Säurelösung mit Salzsäuregas dargestellt, scheidet sich auf Zusatz von Wasser als Oel ab, welches beim Waschen

mit verdünnter Sodalösung erstarrt und aus Weingeist in bei 53.5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei der Destillation mit Kalk geht die Fluorensäure in Fluoren über, durch Chromsäuremischung wird sie wahrscheinlich völlig verbrannt, dagegen durch Kaliumpermanganat beim gelinden Erwärmen in Diphenylenketoncarbonsäure übergeführt. Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber das Vorkommen von Produkten der Darmfäulniss bei Neugeborenen v. H. Senator *(Zeitschr. physiol. Chem. 4, 1)*. Der Harn von Neugeborenen enthält, bevor dieselben Nahrung aufgenommen haben, kein Indican, dagegen wurden Aetherschwefelsäuren stets gefunden und zwar auf 100 cm Harn von 0,548—4,824 Milligramm Schwefelsäure (SO_3). In 5 Fällen wurden bei der Destillation mit Salzsäure 3 Mal Spuren von Phenol erhalten. Das Meconium enthielt in keinem Falle flüchtige, aromatische Fäulnissprodukte; dagegen fanden sich im Fruchtwasser geringe Mengen von Aetherschwefelsäuren. Da das Meconium eigentliche Fäulnissprodukte nicht enthält, müssen nach Verfasser die im Harn der Neugeborenen auftretenden Aetherschwefelsäuren aus dem Blute der Mutter stammen. Preusse.

Ueber Ammoniak-Ausscheidung v. C. Gaehtgens *(Zeitschr. physiol. Chem. 4, 36)*. Verfasser wiederholt frühere von ihm, Frey, Kurtz, Walter angestellte Versuche über den Einfluss der mit der Nahrung aufgenommenen Säuren auf die Alkalienausscheidung im Harn, unter Berücksichtigung der unter diesen Verhältnissen gesteigerten Ammoniakausfuhr und der gepaarten Schwefelsäuren des Harns. — Aus einer ersten Versuchsreihe am Hunde ergab sich, dass bei gewöhnlicher Fleischfütterung nach Eingabe von 16 gr Schwefelsäure (innerhalb 3 Tagen), die Menge der fixen Alkalien im Harn um 6 pCt., die des Ammoniaks um 150 pCt. stieg. Der Harn des Thieres enthielt während des Versuchs niemals freie Schwefelsäure. — In einer zweiten Versuchsreihe erhielt das Thier eine an Alkalien arme Nahrung und am 9. Tage 7 gr Schwefelsäure. Bei dieser Versuchsanordnung fand eine erhebliche Mehrausscheidung von fixen Alkalien (Zunahme 64 pCt.), statt. Die Ammoniakausscheidung, welche schon vor dem Tage der Säurefütterung eine sehr beträchtliche war, erfuhr eine weitere Steigerung um 63 pCt. In diesem zweiten Versuche reichte die Menge der Alkalien im Harne nicht mehr aus, um mit den gleichzeitig ausgeschiedenen Säuren Salze zu bilden. Die Frage, ob die Steigerung der Ammoniakausscheidung nach der Säurezufuhr auf Kosten der Harnstoffbildung erfolgte, liess sich nicht bestimmt entscheiden, da

durch die gefütterte Säure auch die Resorption der stickstoffhaltigen Nahrungsbestandtheile vermindert werde. Preusse.

Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse, insbesondere zu derjenigen des Blutes v. C. v. Noorden (*Zeitschr. phys. Chem. 4, 9*). Unter Abänderung des Verfahrens zur Herstellung der Normalflüssigkeit werden die Versuche Hüfners, zur Feststellung des Absorptionsverhältnisses für Oxyhämoglobin wiederholt. Hierbei werden, für Hundeblut wenigstens, etwas geringere Werthe als durch Hüfner gefunden. Dagegen ergeben sich übereinstimmend mit den Resultaten von Hüfner, für das im Blute gelöste und das durch Krystallisation aus Blut gewonnene und wiedergelöste Oxyhämoglobin die gleichen Zahlenwerthe. In Betreff der Einzelheiten der Versuchsergebnisse muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Preusse.

Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen v. C. v. Nägeli und O. Loew (*Journ. pr. Chem.* N. F. 21, 97). Die Frage, ob die Fette im pflanzlichen Organismus aus Albuminaten oder aus Kohlenhydraten sich bilden, diente zum Gegenstand einer Untersuchung an niederen Pilzen. Es ist Thatsache, dass in Pilzzellen, die in der Jugend blos plasmatischen, aus Albumin bestehenden Inhalt besitzen, mit zunehmender Fettbildung sich das Plasma vermindert, besonders bei Schimmelpilzen ist dies beobachtet. Spaltpilze gedeihen sehr gut in einer Lösung von Eiweiss oder von Peptonen aus Eiweiss bei Gegenwart von gewissen Mineralstoffen. Statt Eiweiss als Nährstoff kann indess auch Zucker mit Ammoniak, ebenso weinsaures Ammoniak, oder statt Zucker Mannit, Glycerin, statt Weinsäure Essigsäure benutzt werden. In allen diesen Fällen findet eine reichliche Fettbildung statt. Nach dem Ergebniss der Versuche scheint die chemische Beschaffenheit der Nährlösung für die Fettbildung in den Pilzen bedeutungslos zu sein, da aus ganz ungleichen Nährstoffen gleiche Mengen von Fett, aus gleichen Nährstoffen unter ungleichen Verhältnissen ungleiche Mengen von Fett erzeugt wurden. Es ergiebt sich, dass physiologische Momente bei der Fettbildung die Hauptrolle spielen. Ueber das physiologische Verhältniss des Fettbildungsprocesses zur Gesammtnahrung lassen sich zwei Regeln aufstellen: 1) es wird verhältnissmässig um so mehr Fett gebildet, je lebhafter das Wachsthum vor sich geht, also bei *n*facher Gesammtzunahme der Trockensubstanz zeigt in gleicher Zeit und unter gleichen Umständen die Vermehrung der Fettmenge mehr als den *n*fachen Betrag; 2) unter gleichen Umständen wird um so mehr Fett gebildet, je lebhafter die Respiration (Oxydation durch freien Sauerstoff), vor sich geht. So wachsen die Schimmelpilze nur bei Zutritt von freiem Sauerstoff und sind fettreich, die Bierhefe dagegen entwickelt sich bei mangelhaftem Sauerstoffzutritt, und ist fettarm. Döbner.

Analytische Chemie.

Ueber Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie von C. Luckow *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 1)*. Im Anschluss an frühere Aufsätze über Elektrometallanalyse (Dingler's polytechn. Journ. Bd. 177 u. 178) wird die Wirkung des elektrischen Stromes auf Metallsalzlösungen untersucht. Die Verwendung desselben zur Analyse bietet manche Vortheile. Bei Ausfällungen werden keine neuen Körper in die Lösungen eingeführt, man vermeidet in vielen Fällen das Trocknen, Filtriren, Glühen und kann den elektrischen Strom ohne Beaufsichtigung z. B. die Nacht durch arbeiten lassen. Als Stromentwickler empfiehlt sich eine Thermosäule oder eine Meidinger'sche Batterie. Eine erprobte Form derselben, sowie die Apparate, welche zu den Untersuchungen dienten, sind genauer beschrieben. Die Wirkung des Stromes kann sich ändern mit der Stärke desselben, oder mit der Concentration und Temperatur der Lösungen, auch ist die Zersetzung in getrennten Zellen häufig verschieden von der in einfachen Zellen, da in letzteren die Zersetzungsprodukte sich mischen, wodurch secundäre Reactionen eintreten können.

In sauren Lösungen hat der elektrische Strom hauptsächlich eine reducirende, in alkalischen eine oxydirende Wirkung. Er verwandelt chromsaures Kali in schwefelsaurer Lösung in Chromoxyd, während in Kalilauge gelöstes Chromoxyd allmälig in Chromsäure übergeht. Analog werden viele andere Verbindungen zersetzt. Aus den Wasserstoffverbindungen der Halogene und aus Schwefelwasserstoff wird der Wasserstoff am negativen, die elektronegativen Bestandtheile am positiven Pol abgeschieden. Cyan wird dabei zu Kohlensäure und Stickstoff zersetzt, aus den Lösungen des Ferro- und Ferricyans wird Berlinerblau ausgeschieden.

In den Halogensalzen entstehen neben freiem Halogen auch die Salze ihrer Sauerstoffsäuren, in alkalischen Lösungen nur die letzteren. Näher untersucht sind noch Salpetersäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure und die alkalischen Schwefelmetalle.

Die elektropositiven Bestandtheile der Salze scheiden sich im Allgemeinen am negativen Pole ab. Die Schwermetalle, d. h. die Metalle der Arsen-, Kupfer- und Eisengruppe in regulinischer Form, doch ist die Art der Lösung von Einfluss und muss deshalb auf das Original verwiesen werden. Mangan und Uran bilden Ausnahmen, insofern ersteres meist als Superoxydhydrat, letzteres nur aus ganz neutralen Lösungen spurweise als Metall fällt. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Leichtmetalle. Diese scheiden sich, wenn beide Pole getrennt sind, als Oxydhydrate am negativen Pol ab und zwar

Chromoxyd-, Thonerde-, Kalk und Magnesiahydrat in fester Form, Baryt, Strontian, Kali und Natron in Lösung. Aus den schwachsauren oder neutralen Lösungen der Salze der alkalischen Erden mit organischen Säuren scheiden sich beim Hindurchgehen des elektrischen Stromes die kohlensauren Salze ab. In den Lösungen der Ammoniaksalze wird am negativen Pole Ammoniak entwickelt. W. Will.

Bestimmung des Kohlengehaltes in Eisen und Stahl von C. S. Justum *(Chem News 41, 17)*. Ein Apparat wird beschrieben und abgebildet, mittels dessen die Auflösung des Eisens, ohne vorherige Zerkleinerung unter Anwendung des elektrischen Stromes (nach Weyl) bequem vorgenommen werden kann. Der in abfiltrirbarer Form ausgeschiedene Kohlenstoff wird in bekannter Weise oxydirt und als Kohlensäure gewogen. W. Will.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese von R. Fresenius *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 53)*. Von den Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Schwefelkiesen erweisen sich diejenigen, nach welchen das Mineral mit Königswasser, chlorsaurem Kali und Salzsäure oder rauchender Salpetersäure aufgeschlossen wird, als nicht fehlerfrei. Der aus einer sauren, eisenchloridhaltigen Lösung gefällte schwefelsaure Baryt ist stets eisenhaltig, andererseits bleibt immer etwas schwefelsaurer Baryt in der freien Salzsäure gelöst, zumal wenn man sofort filtrirt, und wird diese Löslichkeit durch die Anwesenheit von Eisenchlorid noch vermehrt. Beide Fehler compensiren sich zum Theil, doch sind hiernach die genannten Methoden nicht als genaue zu bezeichnen. Dagegen gibt die Methode der Aufschliessung mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Alkali (Zeitschr. anal. Chem. 16, 339—340) nach wiederholter Prüfung genaue Resultate. W. Will.

Zur Aufschliessung arsen- und antimonhaltiger Verbindungen von E. Donath *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 23)*. Bei Aufschliessung von arsen- und antimonhaltigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel erhält man bei dem nachfolgenden Zersetzen mit Salzsäure eine sehr reichliche, für den weiteren Gang der Analyse lästige Schwefelabscheidung. Man vermeidet dies durch Aufschliessung mittelst des von A. Froehde (*Pogg. Annal. 119, 317*) zu ähnlichen Zwecken vorgeschlagenen unterschwefligsauren Natrons, das vorher durch vorsichtiges Schmelzen vollständig entwässert und fein gepulvert werden muss. W. Will.

Ergänzung der Dietrich'schen Tabelle zur Berechnung des Stickstoffs für Orte mit niedrigem Barometerstand v. E. Trachsel *(Zeitschr. anal. Chem.* 19. 48*)*.

Ueber die Varrentrapp-Will'sche Methode der Stickstoffbestimmung v. A. Prehn und R. Hornberger *(Zeitschr. anal. Chem.* 19, 91*)*. Mit Rücksicht auf die einfache und rasche Ausführbarkeit der Methode wurde sie einer eingehenden Prüfung unterzogen und dieselben

Resultate erhalten, zu welchen schon Makris (Zeitsch. anal. Chem. 16—249), gekommen war. Es wird nämlich empfohlen, bei einigermassen stickstoffreichen resp. kohle- und wasserstoffarmen Substanzen die Verbrennung unter Zuckerzusatz auszuführen (0,5—0,6 gr), und die Operation so einzurichten, dass man zur Austreibung der letzten Mengen von Ammoniak noch etwa $\frac{2}{3}$ der Zuckermenge übrig habe. Im Anschluss an diese Mittheilungen hat U. Kreussler die Methoden der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp-Will und Dumas einer vergleichenden Kritik unterworfen. Er kommt zu der Ueberzeugung, dass es ebenso schwierig sei, nach Dumas' Methode hinlänglich niedrige, wie nach der Varrentrapp-Will'schen hinlänglich hohe Resultate zu erlangen. Er hält beide Methoden für noch vervollkommnungsbedürftig und auch vervollkommnungsfähig und glaubt, dass letzterer Methode bei Berücksichtigung der Erfahrungen von Makris, Frehn und Hornberger auch für die Analyse der Proteïnstoffe eine allgemeinere Zulässigkeit als bisher zugestanden werden könne. W. Will.

Ueber eine neue Methode der Werthbestimmung des Zinkstaub's v. V. Drewsen *(Zeitsch anal. Chem. 19, 50)*. Der abgewogene Zinkstaub, wird in ein abgemessenes Volum einer Lösung von chromsaurem Kali, deren Gehalt man kennt, eingebracht und etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Aller Wasserstoff wird oxydirt und die rückständige Chromsäure durch eine Eisenvitriollösung von bekanntem Wirkungswerth titrirt. Als Indicator dient eine Lösung von Ferridcyankalium. Die Methode ist nur für die Analyse von Zinkstaub anwendbar, nicht, wenn das Zink in weniger fein vertheilter Form vorhanden ist, weil dann Wasserstoff entweicht. W. Will.

Ueber das Verhalten von Fruchtsäften verschiedenen Alters gegen Reagentien v. F. v. Lepel *(Zeitschr. anal. Chem. 9, 24—44)*. W. Will.

Nachweis der Salicylsäure in Wein und Fruchtsäften von L. Weigert *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 45)*. Der Wein wird mit etwa dem zehnten Theil Amylalkohol ausgeschüttelt, dieser abgegossen, mit dem halben Volum Alkohol versetzt und hierin die Salicylsäure mit Eisenchlorid nachgewiesen. Der Gerbsäure-Gehalt der Weine stört die Reaction nicht, da nur eine Spur derselben vom Amylalkohol aufgenommen wird. W. Will.

Zusammensetzung verschiedener Kindernahrungsmittel von N. Gerber *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 46)*. In zwei Tabellen sind eine Anzahl Analysen von condensirter Milch und Kindermehlen zusammengestellt. W. Will.

Ueber eine Methode der Erkennung und Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom v. E. Donath. *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 19)*. Eine Lösung von Chromsäure zersetzt Jodkalium sofort, während Bromide und Chloride der Alkalimetalle bei gewöhn-

licher Temperatur unzersetzt bleiben. Die Bestimmung des Jods ist jedoch wegen Einwirkung der Chromsäure auf das unterschwefligsaure Natron erst nach dem Abdestilliren möglich. Aus genauen Versuchen hat sich nun ergeben, dass Chloride durch Chromsäure beim Kochen nicht zersetzt werden, aus den Bromiden beim Erhitzen bis zum Sieden, nur minimale Spuren von Brom ausgeschieden werden, die Zersetzung derselben aber bei zunehmender Concentration der kochenden Lösung allmählich wächst. Es eignet sich deshalb die Methode der Destillation mit Chromsäure zur scharfen Bestimmung des Jods neben Chlor und bei Einhaltung gewisser Bedingungen, wie entsprechende Verdünnung der Chromsäurelösung und sofortige Unterbrechung der Destillation nach dem Uebergange des Jods, zu einer weniger scharfen Trennung des Jods vom Brom. W. Will.

Vorkommen von Jod in Curacao Guano v. H. Steffens *(Zeitschr. anal. Chem. 19, 50).* Bei Aufschliessungsversuchen mit dem Guano wurde die Entwicklung beträchtlicher Mengen von Joddämpfen wahrgenommen. Eine quantitative Bestimmung wurde noch nicht ausgeführt. W. Will.

---

119. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ernest Gaston Bong in Paris. Verfahren und Apparat zur Reduction von Alkali- und Erdsulfaten. (Engl. P. 845 v. 6. März 1879.) Die Sulfate werden durch Schwefelwasserstoff reducirt. Dieses Gas wird durch Zersetzung der als Reductionsprodukte entstandenen Sulfide mittelst Kohlensäure erhalten. Da die Menge Schwefelwasserstoff zur Reduction nicht ausreicht, so werden mit demselben noch Generatorgase angewendet. Aus diesen entsteht dabei Kohlensäure, welche einen Theil der Sulfide im Entstehungsmoment in Carbonate umwandelt. Befindet sich genügend Kohlensäure und etwas Dampf in dem Gasgemisch, so bilden sich die Carbonate vollständig. Die bei der Reduction entstehende schweflige Säure ist frei von Luft. Durch Vermehrung des Reductionsmittels entsteht Schwefel.

Die Sulfate werden zunächst vorgewärmt. Durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und der übrigen reducirenden Gase wird dann genügend Wärme erzeugt, um die Umwandlung auszuführen. Schwefelsaure Thonerde giebt unter diesen Umständen Thonerde. Werden die alkalischen und Erdsulfate zusammengemischt, so wird die Schmelzung der Alkalisulfide vermieden. Die Operationen werden in einem System von Kammern ausgeführt, das in zwei Reihen angeordnet ist. Zwischen denselben befindet sich der Raum für die Reductionsgase, von welchen mit Ventilglocken versehene Abzweigungen in den oberen

Theil der Kammern führen, die auch unter sich in Verbindung stehen. Um gewünschten Falles Kohlensäure den Gasen beizumengen, wird Dampf in die Generatorgase geblasen. Dampfinjection setzt auch die Gase in Bewegung.

Wenn die Sulfate unter Beimischung von Silicaten, Thon u. dgl. nach diesem Verfahren behandelt werden, so können dieselben auch in Silicate, Aluminate oder Cemente umgewandelt werden.

Anton Zenisek und C. Schmidt in Dobrowitz. Apparat zur fabrikmässigen Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure. (D. P. 9072 v. 30. Mai 1879.) Der Apparat zur Darstellung von Fluorsilicium besteht aus einer langen, gusseisernen Retorte, welche in dem Theile, der mit den Materialien zur Erzeugung beschickt wird, durchgehends denselben Querschnitt hat und an beiden Enden mit gusseisernen Deckeln verschlossen ist, in Verbindung mit einem Absorptionsgefäss zur Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser, in welchem durch ein Rührwerk fortwährend die auf der Oberfläche des Wassers sich abscheidende Schicht Kieselsäure zertheilt und dem Fluorsilicium neue Oberfläche geboten wird.

Lars Westergaard Beck in Antwerpen. Verfahren und Apparate zur Erzeugung assimilirbarer Phosphate. (Engl. P. 814 v. 28. Februar 1879.) In ein Gefäss, welches die rohen Phosphate und Wasser enthält, wird aus einem Kiesofen kommende schweflige Säure injicirt. Es bildet sich Calciumbisulfit und saures Phosphat, welche durch Einwirkung von Dampf oder heisser Luft auf die abgelassene Lösung gefällt werden. Die entweichende schweflige Säure wird wieder nutzbar gemacht. Es sind mehrere Saturationsgefässe angeordnet, so dass die in einem Gefäss nicht absorbirte, schweflige Säure in die folgenden gelangt. (Die Löslichkeit von Phosphaten in wässriger, schwefliger Saure und die Fällung jener aus dieser Lösung durch Erhitzen ist zuerst von Gerland angegeben worden. Vgl. Wagner's Jahresber. 1864, S. 186.)

Carl Adolf Riebeck in Halle. Verfahren zur Reinigung von Mineralölen. (D. P. 9078 v. 12. Juli 1879.) Die kreosotartigen Bestandtheile der Mineralöle werden durch Behandlung der letztern mit einer Lösung von Chlorkalk in Spiritus und Aetznatron entfernt.

C. Haber in Ramsbeck in Westfalen. Verfahren zur Ausscheidung von Schwefel- und Kupferkies aus Mineralgemengen. (D. P. v. 21. August 1879.) Schwefel- und Kupferkiese werden durch Rösten magnetisch gemacht und die magnetischen Oxyde mit Hülfe von Magneten aus dem Mineralgemenge ausgeschieden.

Lambert Herlitschka in Bautzen. Ofen und Verfahren zum Schmelzen und Reinigen von Metallen. (D. P. v. 18. Februar 1879.) Der Erfinder beansprucht die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reductionsmittel für oxydirte und geschwefelte Me-

talle und die Verwendung von Schwefel oder Phosphor, Schwefel- oder Phosphormetallen als Zuschläge für kohlenstoffhaltige Eisenbäder unter Anwendung überhitzten Wasserdampfes in einem zu diesem Zwecke construirten, zweischenkligen Cupolofen. Die Schenkel desselben sind über die Gicht hinaus verlängert und bilden hier Regeneratoren, in welchen abwechselnd die oben mittelst Dampfstrahls injicirten Reagentien erhitzt werden.

Ferd. Heckel und Oskar Ottmann in Neustadt a. Haardt. Apparat zur Darstellung von Leuchtgas. (D. P. 8865 vom 13. Mai 1879.) Aus einem mit Blei ausgekleideten Bottich fliesst verdünnte Schwefelsäure in ein anderes mit Blei ausgekleidetes Gefäss, in dessen Innern sich mit Eisenspähnen gefüllte, durchlöcherte Cylinder befinden. Das in einen Gasbehälter gesammelte Wasserstoffgas tritt durch ein Rohr in ein Gefäss, welches mit in Gasolin getränkter Baumwolle angefüllt ist, wo es die verdunstenden Kohlenwasserstoffe aufnimmt.

Jos. Binon und Alph. Grandfils in Stolberg bei Aachen. Verfahren der Agglomeration einer Mischung von Zinkerz und Kohle. (D. P. 8703 vom 5. Juli 1879.) Die Beschickung von Zinkerz und Kohle wird mit trocknem Theer versetzt, das Ganze wird bis zur Verflüssigung des Theers erhitzt, und die teigige Masse wird in Formen gepresst, die genau dem Inneren der Zinkmuffeln entsprechen.

Otto Sigismund Hellwig in Brooklyn, V. St. A. Neuerungen an Oefen zum Verbrennen von Abfällen. (D. P. 8810 v. 17. Juli 1879.) In dem Feuerungsraum ist eine gusseiserne Platte oder ein gusseisernes Rohr eingebaut, welches durch die Feuerung weissglühend wird, die Feuergase nachträglich erhitzt und etwa unverbrannt entweichende Gase zur Verbrennung bringt.

A. Rümpler in Hecklingen. Entfernung pectinartiger Stoffe aus anorganischen Salzlösungen. (D. P. 9075 vom 15. Juni 1879.) Aus den Lösungen — Soda- u. s. w. Lösungen aus Bleichereien und Färbereien — werden die Pectinstoffe mittelst Magnesia, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumhydroxyd bei Siedehitze gefällt. Die in dem Schlamme enthaltene Magnesia wird wieder nutzbar gemacht entweder durch Glühen des Schlammes oder durch Lösen desselben in Salzsäure und fractionirte Fällung mittelst Kalkmilch. Die zuerst gefällte, unreine Magnesia kann, wie auch der ursprüngliche Niederschlag, als Dünger verwendet werden. Die später gefällte Magnesia findet zur Reinigung wieder Anwendung.

Will. Garton in Southampton. Behandlung von Reis, Mais und andern stärkemehlhaltigen Stoffen zur Gewinnung von Stärke und Nebenprodukten. (Engl. P. 823 vom

1. März 1879.) Die Stärkemehlsubstanz wird zunächst einige Stunden lang auf 75—80° erwärmt um die Luft auszutreiben und sodann mit kaltem Wasser behandelt. Alsdann wird die gründlich durchtränkte Masse mit zweiprocentigem Ammoniakwasser in einem geschlossenen Gefässe einige Tage lang auf 50° erwärmt. Darauf wird die Flüssigkeit abgezogen und der Rückstand centrifugirt. Die ammoniakalische Flüssigkeit enthält Eiweiss und Fettstoffe. Durch Neutralisation mit einer Säure wird das Eiweiss gewonnen; das Ammoniaksalz wird zur Trockne gebracht, oder in Lösung zur Ammoniakdarstellung verwendet. Der Reis u. s. w. wird ausgewaschen und zur Stärkefabrikation verwendet.

Hector Legru in Paris. Neuerungen in der Erzeugung von Kalksaccharat. (Engl. P. 1266 v. 29. März 1879.) Der Erfinder vermindert die zur Erzeugung von Melassekalk gebräuchliche Menge Kalk bis nahezu auf die theoretisch erforderliche Quantität und ersetzt den Ausfall durch Zusatz von indifferenten Stoffen wie natürlichen kohlensauren Kalk, Mergel, Kieselguhr, Ziegelmehl, Sägemehl, Knochenkohle und vor allem von dem getrockneten Kalkcarbonat, das sich durch die Zersetzung des Melassekalks mit Kohlensäure ergiebt. Das erhaltene Saccharat soll leicht zerreiblich sein.

Ch. Thomas, W. J. Fuller u. S. A. King in Bristol. Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen. (Engl. P. 1282 v. 31. März 1879.) Die Laugen werden soweit eingedampft, dass der grösste Theil der darin enthaltenen Salze auskrystallisirt. Dann wird die Flüssigkeit mit einer Fettsäure im Ueberschuss gekocht. Die noch gelösten Salze scheiden sich dann grösstentheils als Seife ab. Die Flüssigkeit wird darauf filtrirt und destillirt.

Peter Kraus in Wien. Conserviren von Nahrungsmitteln. (Engl. P. 1277 v. 31. März 1879.) Der Erfinder entfernt aus den luftdichten Gefässen den Sauerstoff, indem er Alkohol darin verbrennt und event. die Verbrennungsprodukte durch eine Luftpumpe entfernt.

G. E. Davis in Heaton Moor. Fabrikation von Backpulver. (Engl. P. 1249 v. 28. März 1879.) Der Erfinder wendet saures Ammoniumphosphat und Alkalibicarbonate oder Calcium- oder Magnesiumcarbonat an.

G. W. Reye u. Söhne in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Filterplatten aus Infusorienerde und Gyps. (D. P. 9094 v. 30. August 1879.) Die Filterplatten werden aus einem mit Wasser angemachten Teig aus 1 Th. Gyps und 3 Th. Kieselguhr hergestellt. Nach dem Gebrauch können dieselben durch Ausspülen oder Ausglühen leicht gereinigt werden. Mit Carbolsäure getränkt, sollen sie zu Desinfectionszwecken dienen.

Wilhelm Bitter in Bielefeld. Neuerungen an Apparaten für Laboratorien der Apotheken. (D. P. 8480 v. 13. Juni 1879.) Es sind verschiedene Apparate beschrieben, die in pharmaceutischen Laboratorien zum Abdampfen, Destilliren, Kochen etc. Verwendung finden, namentlich eine Vorrichtung zum Einlassen des Dampfes und Auslassen des Condensationswassers, eine Trockenwassertrommel mit einem innern Trockenraum, einem obern Raum zur Aufnahme des Sandbades und einem Luftzuführungsmantel, ferner eine Ventilationsvorrichtung für den Trockenschrank und ein Destillationsapparat.

Berichtigung:

Jahrgang XIII, No. 8, Seite 253 sind die Figuren 3 und 5 zu vertauschen.

Nächste Sitzung: Montag, 8. März 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 8. März 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende beklagt, dass ihm auch heute wieder die traurige Pflicht obliege, dem Verein einen schweren Verlust mitzutheilen.

Heute, sagt er, habe ich der Versammlung anzuzeigen, dass ein gefeierter Altmeister der chemischen Wissenschaft, ein Ehrenmitglied unserer Gesellschaft, ein Mann, der zumal auf die Entwickelung der organischen Chemie einen nachhaltigen Einfluss geübt hat, aus der Reihe der Lebenden geschieden ist. Durch ein an den Vorstand gerichtetes Schreiben des Hrn. Butlerow erfahren wir, dass Nicolaus Zinin in St. Petersburg gestorben ist.

Sie erwarten nicht, dass ich es schon heute versuche, Ihnen die Lebensarbeit des Geschiedenen zu schildern, wohl aber rechnen wir Alle mit Zuversicht darauf, dass wir bald einem unserer russischen Fachgenossen, einem der zahlreichen Freunde und Schüler Zinin's, ein Bild des Lebens und der umfassenden Wirksamkeit ihres berühmten Landsmannes verdanken werden. Heute sei es mir nur gestattet, an Zinin's epochemachende Entdeckung der Umbildung der Nitrokörper in Amidoverbindungen, welche nach den verschiedensten Richtungen hin so bedeutungsvoll geworden, zu erinnern.

Zinin war ein Schüler Liebig's; er studirte zu Ende der dreissiger und zu Anfang der vierziger Jahre in Giessen, und dort war es auch, wo ich zuerst mit dem russischen Berufsgenossen in Berührung kam. Zinin war damals schon Professor in Kasan und gehörte als solcher dem Kreise der Auserwählten an, die sich um den Meister schaarten und in welchem wir Jüngeren nur ab und zu verkehrten. Immerhin ist mir eine lebhafte Erinnerung an die anspruchslose Zurückhaltung und den begeisterten Forscherdrang des Mannes geblieben. Zinin beschäftigte sich in dem Giessener Laboratorium mit Versuchen über Verbindungen aus der Benzoylreihe, zumal aber über die Zersetzungsproducte des Bittermandelöls; die damals ausgeführten Forschungen sind in der That die ersten Arbeiten Zinin's, welche die Literatur verzeichnet. Zinin kehrte bald darauf nach seiner Heimat zurück

und einige Jahre verstrichen, ohne dass wir etwas von unserem Arbeitsgenossen vernahmen. Da rief uns eines Tages das *Bulletin scientifique* der Petersburger Akademie durch die berühmt gewordene Abhandlung: „Beschreibung einiger neuen organischen Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure“ den Namen Zinin's wieder lebhaft ins Gedächtniss zurück. Die von Zinin unter den Bezeichnungen Benzidam und Naphtalidam beschriebenen Basen sind die Körper, die heute als Anilin und Naphtylamin eine solche Rolle spielen.

Allerdings war es damals gar nicht abzusehen, eine wie grosse Zukunft der eleganten Methode, welche diese Abhandlung kennen lehrte, vorbehalten war. Keiner hätte ahnen können, wie oft und wie erfolgreich dieser capitale Process in dem Studium der endlosen Wandlungen der organischen Materien zur Verwerthung kommen werde; auch hätte sich's wohl Keiner träumen lassen, dass das neue Verfahren der Amidirung dereinst bestimmt sein werde, einer mächtigen Industrie als Grundlage zu dienen, welche ihrerseits wieder einen ganz unerwarteten fruchtbringenden Impuls auf die Wissenschaft geübt hat. Aber dass hier eine Reaction von ungewöhnlicher Tragweite vorlag, das fühlten wir Alle auch damals schon; und als uns nun überdies eine alsbaldige Anwendung der Zinin'schen Reaction in der Toluolreihe — bei welcher das heutige Paratoluidin zum ersten Male beobachtet wurde — die leichte und sichere Handhabung des Processes und die reiche Ausbeute, welche er lieferte, überzeugend vor Augen geführt hatte, so zweifelte Keiner mehr, dass unser früherer Studiengenosse eine Entdeckung gemacht habe, wie sie nur wenigen Glücklichen zu Theil wird.

Hätte Zinin nichts Anderes als die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin gelehrt, sein Name würde mit goldenen Lettern in der Geschichte der Chemie verzeichnet bleiben!

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Geschiedenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Tiemann verliest das unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. C. Krauch, I. Assistent an der agriculturchem. Versuchs-Station, Münster;

Dr. Franz König, Director in Asti (Piemont), kgl. Versuchs-Station;

Michaud, J. Unzeitig, E. v. Salis, } Genf, Univ.-Laboratorium;

Dr. W. Schultze, Chemiker in Kuffner's Brauerei, Döbling bei Wien;

Dr. Bruno Weigand, Realschullehrer, Strassburg i./E.

Eduard Kneis, Karlsruhe, Chem. Laborat. des Polytechnicums;

Robert Haas, Chemiker, Karlsruhe, Techn. Laborat.;

Henry L. Wagner, Fr. Herold, Boris Monblit, Frd. Michel, Jorge Campuzano, F. Ulrich, H. Schaare, W. Treupel, } Freiburg i. Br., Chem. Univers.-Laboratorium;

Dr. K. M. Förster, Assist. am Laborat. für öffentliche Gesundheitspflege, Dresden;

Georg Fischer, Chemiker, Schmelztiegelfabrik von Bessel, Dresden-Neustadt;

C. Liesenberg, Chemiker, Zuckerfabrik zu Sedziszów (Galizien);

Rich. Ed. Edlich, Assistent,

Emil Zechel, Oscar Pedersen, Albert Schüller, Momme Andresen, Oscar Ludw. Töpelmann, Joseph Berlinerblau, Heinrich Silberstein, } Chem. Laboratorium d. Polytechnic. zu Dresden;

Wilhelm Ludwig Rohberg, Philadelphia, 1125 Girard Street;

Dr. Siegmund Singer, Wien, Neuthorgasse 12;

Arthur Kepl, Alexander Thate, } Leipzig, Univ.-Laborat., Liebig-Str.;

Oswald Müller, Alexis Stscherbakof, } Assistent am chem. Univ.-Labor., Warschau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. J. B. Burkhard, Ludwigshafen a. Rh., Anilinfarbenfabrik (durch C. Schraube und E. Chambon);

Gustav Schmidt, Schiltigheim b. Strassburg, p. Adr.: Ehrhardt frères (durch A. Bungener und A. Kreiss);

J. Wątróbski, Zyrardów bei Ruda Guzowska, Polen [via Thorn] (durch V. Meyer und H. Züblin);

Ch. Dubois, Paris, Laborat. de l'École de médecine (durch A. Henninger und J. A. Le Bel);

Dr. Anastasius K. Dambergis, Berlin, NW., Georgenstrasse 34/36 (durch E. Baumann und F. Tiemann);

Charles W. Maisch, New-York, c. o. School of Mines, Corner 49th Street and Fourth avenue (durch F. Salathé und C. Chandler);

Franz Meyer,
Robert Weiler,
Gottlieb Lüscher,
} Univ.-Laborat., Genf (durch C. Graebe und W. Knecht).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

C. Liebermann. Ueber die Methoden von Griessmayer und von Lallieu zur Bestimmung von Glycerin im Bier. Sep. Abdr. (V.)

Weyl, Th. Recension von J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Sep. Abdr. (V.)

Kiliani, Heinrich. Ueber Inulin. Inaug. Diss. München 1880. (V.)

Könyöki, Alois Georg. Untersuchung des Methyleugenols. Inaug. Diss. Pressburg 1879. (V.)

Kimball, James P. Atmospheric oxidation and weathering of coal.

Spilsbury, E. Gybbon. A new air-compressor.

Egleston, T. The law of fatigue and refreshment of metals.

Raymond, R. W. A new method of dredging, applicable to some kinds of mining operations.

Platt, J. C. jr. Note on the Defreest Journal. bearing.

Fisher Morris, S. The new river coalfield of Virginia.

Macferlane, Thomas. Silver islet.

Vom American Institute of mining engineers.

Obach, Eugen. Ein electrischer Druckregulator. Sep. Abdr. (V.)

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 7. März 1880.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, A. Pinner, E. Schering, Eug. Sell und F. Tiemann.

Der Vorsitzende berichtet, Namens der Commission, welche der Vorstand mit der Berathung der, für den Erwerb eines Vereinshauses der Berliner wissenschaftlichen Gesellschaften nöthigen Schritte betraut hat.

In Folge einer Einladung dieser Commission hat unter dem Vorsitze Sr. Excellenz des Hrn. Staatsministers Dr. Delbrück, Präsidenten des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen, eine Besprechung dieser Angelegenheit stattgefunden, an welcher sich die HH.: Beyrich (geologische Gesellschaft), Curtius (archäologische Gesellschaft), Kuno (polytechnische Gesellschaft), v. Langenbeck (medicinische Gesellschaft), Nachtigal (geographische Gesellschaft), Schubert (militairärztliche Gesellschaft), Siemens (elektro-technischer Verein) und endlich die HH. Martius, Wichelhaus und Hofmann (chemische Gesellschaft) betheiligten.

Das Bedürfniss, ein Vereinshaus für die Sitzungen und Bibliotheken der wissenschaftlichen Gesellschaften Berlins zu erlangen, wurde allgemein zugestanden, obwohl dieses Bedürfniss sich nicht in gleichem Maasse bei allen Gesellschaften geltend macht. Es wurde ferner anerkannt, dass geeignetere Localitäten, als sie die demnächst freiwerdende, im Centrum der Stadt gelegene Bauakademie bieten würde, nicht leicht gefunden werden dürften und dass demnach bei den maassgebenden Behörden unverzüglich Schritte zu thun seien, um zu erfahren, ob Aussichten vorhanden sind, in dem genannten Gebäude Räumlichkeiten für die bezeichneten Zwecke zu gewinnen. Schliesslich wurde eine aus den HH. Delbrück, Nachtigal und Hofmann bestehende Deputation gewählt, welche sich mit den bestimmenden Persönlichkeiten in Beziehung setzen soll.

Das folgende Schreiben des Hrn. Ad. Wurtz in Paris ist an den Vorstand gelangt:

Paris, 1. März 1880.

In einem unter dem 29. Dec. 1879 an den Hrn. Schriftführer der deutschen chemischen Gesellschaft gerichteten Schreiben habe ich meine Ansicht über die Reclamation ausgesprochen, welche in einer der deutschen Ausgabe meiner „Théorie atomique“ ohne mein Wissen vorgedruckten Vorrede zu Gunsten des Hrn. Lothar Meyer erhoben worden ist.

Nachdem ich die Arbeiten und das Buch des genannten Gelehrten, wie ich glaube, gebührend citirt hatte, musste ich bekennen, dass mir eine

solche Reclamation schwer verständlich erschien. Seitdem hat Hr. Meyer erklärt, dass die fragliche Vorrede von ihm selber inspirirt worden sei. Er findet, dass ich ihn nicht oft genug citirt habe und dass mein Buch dem seinigen zu sehr gleiche.

Ich theile diese Ansicht nicht.

Hr. Meyer fügt hinzu, dass er die Reclamation im Interesse seines Verlegers erhoben habe; er hat sich also meines Buches bedient, um das seinige zu empfehlen.

Unter diesen Umständen bedarf es meinerseits einer weiteren Erklärung nicht und ich darf das Vorgehen des Hrn. Lothar Meyer, sowie die Beschuldigungen, welche er nunmehr gegen mich erhebt, der Beurtheilung der Fachgenossen anheim geben.

Genehmigen Sie u. s. f.

gez. Ad. Wurtz.

Das General-Register über die ersten zehn Bände der Berichte soll zum Preise von 15 M. pro Exemplar an diejenigen Mitglieder der Gesellschaft abgegeben werden, welche sich darauf abonniren. Der buchhändlerische Preis des Werkes wird zu 30 M. pro Exemplar festgesetzt. Da die Fertigstellung des General-Registers noch einige Monate in Anspruch nehmen wird, ermächtigt der Vorstand das Bureau, Bestellungen im Abonnement von Mitgliedern der Gesellschaft noch bis zum 1. Juli 1880 entgegenzunehmen.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

120. Hugo Schiff: Ueber Digallussäure.

(Eingegangen am 16. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf meine letzte Mittheilung über Digallussäure (diese Berichte XII, 33, ausführlicher Gazz. chim. IX, 1) hat Hr. P. Freda eine Erwiderung veröffentlicht (diese Berichte XII, 1576, ausführlicher Gazz. chim. IX, 327), aus der sich folgende Punkte entnehmen lassen:

1) Heisse Gerbsäurelösungen, auf längere Zeit der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt, sollen auch nicht die geringste Veränderung erleiden.

2) Während dem Autor zuerst die geringsten Spuren von Arsensäure genügten um Gallussäure derart zu verändern, dass sie sämmtliche Gerbsäurereactionen zeigt, gelangt er jetzt auch bei Zusatz von 3 und selbst von 5 pCt. Arsensäure nur zu Spuren eines auf Leimlösung fällend wirkenden Körpers. — Aus meinen früheren, durch neuere Versuche bestätigten Beobachtungen ergiebt sich indessen, dass reichliche Mengen von Digallussäure auch bei Einwirkung von relativ kleinen Mengen von Arsensäure erhalten werden können.

3) Die in einer angeblichen Arsenverbindung der Gallussäure aufgefundenen 8 pCt. Arsen findet der Autor jetzt constant (7.4 bis 8.4 pCt.) in einem Chinintannat, welches aus arsenhaltigen Lösungen gefällt und wahrscheinlich ungenügend ausgewaschen wurde. Zieht man das Chinin ab, so würde sich auf den Säureantheil aber etwa 12 pCt. Arsen berechnen. Die constant gefundenen 8 pCt. sind hier also der beste Beweis dafür, dass die angebliche Arsenverbindung keine constante Zusammensetzung besitzt.

4) Es gelingt nun dem Autor nicht mehr, wie früher, das Arsen vollständig durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Kleine Mengen Arsen findet er jetzt selbst nach achttägiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff noch auf. Während aber früher die Lösungen Tanninreactionen zeigten, so lange noch Spuren von Arsen zugegen waren, verschwinden ihm jetzt diese Reactionen in Lösungen, welche auch nur vom grössten Theil des Arsens befreit sind. — Inzwischen habe ich aber dargethan, dass ein Theil des Arsens als Schwefelarsen in der Lösung verbleibt.

5) Das aus Aether fraktionirt krystallisirte und für reine Gallussäure angesprochene Produkt, wofür der Autor früher den in allen Fractionen constanten Schmelzpunkt 210° fand, zeigt ihm jetzt einen um etwa 30° höheren Schmelzpunkt. Inzwischen ist aber nachgewiesen worden, dass die in der älteren Literatur sich vorfindende Angabe von 210° mit dem Schmelzpunkt der Gallussäure nichts zu thun hat.

6) Da andere wichtige Untersuchungen dem Autor nicht erlauben, sich ferner mit Digallussäure zu beschäftigen, so glaubt er auch die von mir in seinen Mittheilungen aufgefundenen Widersprüche ohne weitere Aufklärung lassen zu dürfen.

Da ich nun wegen äusserer Veranlassungen ebenfalls in nächster Zeit nicht auf diese Frage experimentell zurückkommen kann, so theile ich hier einige Beobachtungen mit, welche für die behandelte Frage nicht ohne Wichtigkeit sind. Heisse Lösungen von natürlicher oder künstlicher Digallussäure werden bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff theilweise zersetzt und die Zersetzung kann nach zwei verschiedenen Weisen erfolgen. Entweder scheidet sich kein Schwefel

aus und dann wirkt der Schwefelwasserstoff in derselben Art wie andere schwache Säuren und erzeugt Gallussäure; oder es scheidet sich Schwefel ab und dann entstehen zwei verschiedene Säuren, wovon jedenfalls die Eine Gallussäure ist. Gewöhnlich hat man beide Zersetzungsweisen gleichzeitig. In einzelnen Fällen, für welche ich die richtigen Bedingungen noch nicht bestimmt feststellen konnte, hat man aber fast nur die Zersetzung in Gallussäure.

Der Schwefelwasserstoff wirkt leichter auf künstliche Digallussäure als auf Tannin, welches noch etwa 3 pCt. Glycose enthält. In einem der letzten von C. Schiapparelli ausgeführten Versuche fand zuerst Abscheidung von Schwefel statt, welcher sich dann zu Flocken vereinigte und die Einwirkung ging dann einfach im Sinne der Spaltung weiter. Die Lösung enthielt anfänglich 15 pCt. Tannin, welches zum grössten Theil umgewandelt war; aber aus der stark concentrirten Flüssigkeit schied sich die Gallussäure nur sehr langsam und in Form eines feinen, fast amorphen Pulvers ab, welches jedoch nach dem Umkrystallisiren sich vollkommen wie Gallussäure verhielt. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass Gallussäure sich nur sehr schwierig aus Gerbsäure enthaltenden Lösungen abscheidet, so dass es recht wohl möglich ist, dass heisse, mit Schwefelwasserstoff behandelte und theilweise umgewandelte Gerbsäurelösungen als unveränderte betrachtet wurden.

Wenn die zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs angewandten Materialien arsenhaltig sind, dann kann der abgeschiedene Schwefel etwas Schwefelarsen enthalten. Glaubt man nun, dass eine solche Fällung vom Arsengehalt der Gerbsäurelösung herrühre und lässt man dann so lange Schwefelwasserstoff durchstreichen bis der vermeintliche Arsengehalt der Lösung gänzlich abgeschieden ist, dann kann der Schwefelwasserstoff wohl so lange einwirken, bis der grösste Theil oder wohl auch sämmtliche Gerbsäure zersetzt ist.

Dass ein Theil des Arsens als Sulfür in Lösung bleibt, wird jetzt auch vom Autor zugegeben. Es ist mir aber wichtig darauf aufmerksam zu machen, dass dieser Arsengehalt ohne alle Einwirkung auf Gallussäure ist. Wässrige oder weingeistige Lösungen von Gallussäure lösen eine kleine Menge frisch gefällten Schwefelarsens auf, aber man kann solche Lösungen auch längere Zeit kochen lassen, ohne dass auch nur Spuren von Gerbsäurereactionen auftreten.

Hr. Freda hat eine seiner Gallussäure beigemengte Verbindung gänzlich übersehen; dieselbe bildet sich unter Umständen in ziemlicher Menge und ist der Gallussäure selbst sehr ähnlich. Ihre Gegenwart erklärt das Resultat der vom Autor mitgetheilten Analysen, den bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt und die unvereinbaren Löslichkeiten, welche letzteren sich jedenfalls auf ein Mischprodukt beziehen. Jene Verbindung ist der Gallussäureäther. Bei der grossen Anzahl

von Umwandlungen, welche ich gegen Ende 1878 ausführte, habe ich auf's Neue eine reichliche Menge desselben erhalten und dessen Identität durch Analyse und das Studium der Eigenschaften festgestellt. Auch dem von Hrn. Freda im vorigen Jahre analysirten, arsenhaltigen Mischprodukt muss Gallussäureäther beigemengt gewesen sein.

Der Autor macht neuerlichst auf eine Substanz aufmerksam, welche beim Ueberhitzen der Gallussäure entsteht und welche einige Gerbsäurereactionen zeigt. Ich habe mich mit dieser Substanz bereits vor vielen Jahren beschäftigt, ohne dass ich ein zur Analyse geeignetes Produkt erhalten konnte. Sie entsteht unter Abscheidung von Wasser und ist vielleicht ein condensirteres Anhydrid der Gallussäure. Jedenfalls ist aber dieser Körper von der Digallussäure gänzlich verschieden.

Ein Theil der in vorstehender Notiz mitgetheilten Beobachtungen ist bereits im October 1878 gemacht worden und obwohl mir diese in Bezug auf die angefochtene Existenz der Digallussäure von einiger Wichtigkeit zu sein scheinen, habe ich sie doch damals nicht veröffentlichen wollen. Es wäre mir lieb gewesen, wenn Hr. Freda selbst diese Beobachtungen gemacht und publicirt hätte; er wäre dann auch sicherlich mit mir zu der schon früher von mir ausgesprochenen Ueberzeugung gelangt, die Digallussäure dargestellt und sie beim Versuch der Abscheidung und Reinigung wieder zersetzt zu haben.

Florenz, Istituto superiore.

---

121. E. Erlenmeyer: Ueber Oxypropionsäure (Oxyacrylsäure).

(Eingegangen am 1. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung von Melikoff über Oxyacrylsäure in dem soeben erschienenen 3. Heft der Berichte (XIII, 271) veranlasst mich, über einige Versuche zu referiren, welche ich von Hrn. Kinkelin ausführen liess.

Aus theoretischen Gründen erschien es mir wünschenswerth, die Phenylbrommilchsäure in ihrem chemischen Verhalten mit einer Säure zu vergleichen, in welcher sich das Halogen in der β-, das Hydroxyl in der α-Stellung befindet. Ich wählte dazu die relativ leicht zu gewinnende β-Chlormilchsäure $CH_2Cl---CHOH---COOH$.

Hr. J. v. Hörmann, der schon seit längerer Zeit [1]) mit Untersuchungen über die Chlorhydrine beschäftigt ist, hatte gefunden, dass man das Epichlorhydrin quantitativ in Monochlorhydrin überführen kann, wenn man ersteres mit 1 Mol.-Gew. Wasser in geschlossenen Gefässen so lange bei 115 — 120° erhitzt, bis das Volum der Flüssig-

[1]) Inaug.-Diss., München 1878.

keit, das sich um nahezu 25 pCt. vermindert, nicht weiter abnimmt und dann das Reactionsprodukt bei 110—115° 3 bis 4 Stunden einem trocknen Luftstrom aussetzt. Auf solche Weise hatte er einige hundert Gramm vollkommen reines Monochlorhydrin gewonnen. Aus diesem wurde durch Behandeln mit Salpetersäure die Chlormilchsäure dargestellt.

Da nach meiner [1]) Annahme das Epichlorhydrin Chlormethyläthylenoxyd ist, so liess sich erwarten, dass die Monochlormilchsäure, welche V. v. Richter [2]) aus Epichlorhydrin erhalten hat, mit derjenigen aus Monochlorhydrin identisch sein würde. Beide Säuren haben in der That denselben Schmelzpunkt und zeigen auch sonst gleiches Verhalten [3]). Andererseits sind diese Säuren bestimmt verschieden von der Monochlormilchsäure, welche Melikoff [4]) durch Addition von Unterchlorigsäure zu Acrylsäure erhalten und welche sich als identisch erwiesen hat mit der Säure, welche Werigo und Melikoff durch Chlorwasserstoff aus Glycerinsäure neben Dichlorpropionsäure bekommen haben. Sie ist das Analogon der Phenylchlormilchsäure, welche Glaser durch Addition von Unterchlorigsäure zu Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) dargestellt hat.

Die beiden Paare je identischer Chlormilchsäuren lassen sich mit den beiden Dichlorhydrinen vergleichen:

CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2OH	CH_2OH
$CHOH$	$CHOH$	$CHCl$	$CHCl$
CH_2Cl	$COOH$	CH_2Cl	$COOH$.

Es war daher zu erwarten, dass beide Säuren durch geeignete Behandlung mit Alkalien in dieselbe Oxypropionsäure,

$$CH_2 \cdots CH \cdots COOH$$
$$\quad\quad O \quad\quad ,$$

übergehen würden, gerade so wie die beiden Dichlorhydrine in dasselbe Epichlorhydrin verwandelt werden können.

So hat denn auch Melikoff das Kaliumsalz der Oxypropionsäure durch Behandeln seiner Chlormilchsäure (α-Chlorhydracrylsäure) mit weingeistigem Kali erhalten und Kinkelin hat das Natriumsalz durch Behandeln der β-Chlormilchsäure mit einer alkoholischen Lösung von Natrium dargestellt:

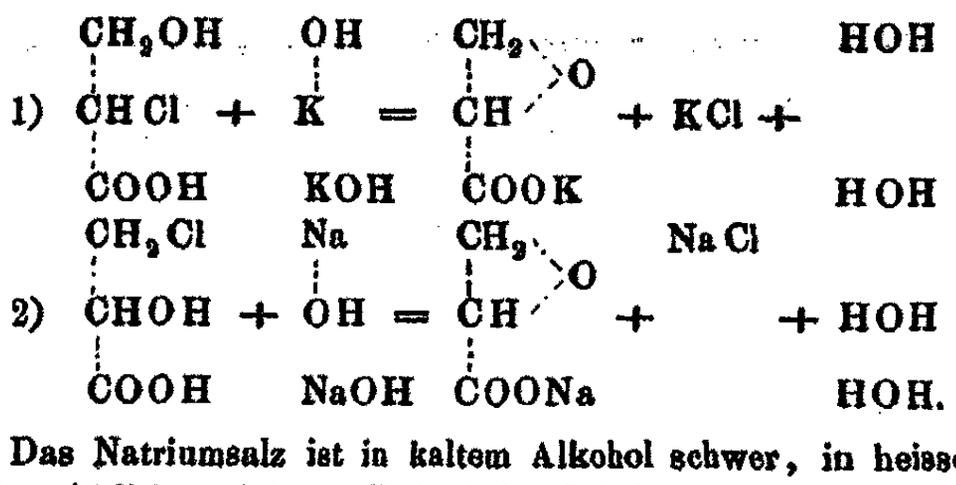
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 222; vergl. auch Zeitschr. f. Chemie 1860, S. 739 u. diese Berichte (Hanriot) XIII, 202.

[2]) Journ. f. pract. Chem. 20, 193.

[3]) Die β-Chlormilchsäure lässt sich in centimetergrossen Krystallen erhalten, welche nach Untersuchung des Hrn. Prof. K. Haushofer dem rhombischen System angehören.

[4]) Diese Berichte XII, 2227.

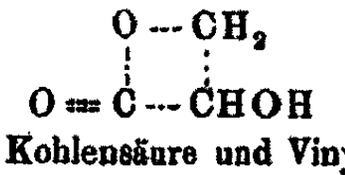


Das Natriumsalz ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem weit leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten, besonders wenn man der Lösung etwas Aether zusetzt, der Hauptsache nach in zu Warzen vereinigten, platten Nadeln wieder aus. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält es noch $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Krystallwasser. Im Wasserbade wird es nach einiger Zeit schmierig und färbt sich schwach gelb. Beim Erhitzen des trocknen Salzes im Proberohr über der Flamme zersetzt es sich unter ähnlicher Feuererscheinung wie Ammoniumbichromat, scheidet Kohle ab und entwickelt gelbe Dämpfe, die ähnlich riechen, wie die von erhitztem Weinstein. Aehnlich verhält sich das Salz beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung, besonders bei Gegenwart von freier Basis, verwandelt es sich in glycerinsaures Salz.

Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass wir das Natronsalz derselben Säure unter Händen hatten, welche Melikoff als Oxyacrylsäure bezeichnet hat, welche aber wohl richtiger Oxypropionsäure zu nennen ist.

Da einerseits phenyloxypropionsaures Salz beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Phenyläthylaldehyd liefert und andererseits aus β-Chlormilchsäure, wie ich schon mitgetheilt habe, beim Erhitzen mit Wasser Aethylaldehyd entsteht, so dachte ich, würde auch beim Destilliren des oxypropionsauren Natrons mit verdünnter Schwefelsäure Aethylaldehyd gebildet werden. Verfährt man in derselben Weise wie beim phenyloxypropionsauren Salz, so erhält man nur Spuren von Aldehyd, die Hauptmasse der Säure geht in Glycerinsäure über.

Die Bildung des Aldehyds aus der Chlormilchsäure beim Erhitzen mit Wasser scheint demnach in der Weise zu verlaufen, dass zunächst unter Chlorwasserstoffabspaltung das unbeständige Lacton



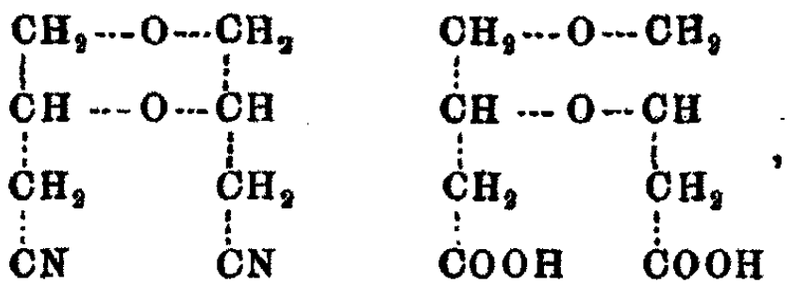
entsteht, dass dann in Kohlensäure und Vinylalkohol zerfällt, welcher letztere sich in Aethylaldehyd umlagert.

Der leichte Uebergang der Oxypropionsäure in β-Chlormilchsäure durch Addition von Salzsäure stellt jene Säure an die Seite des Epichlorhydrins, das bekanntlich bei Zufuhr von Salzsäure auch den Sauerstoff an dem mittleren Kohlenstoffatom festhält und

$$CH_2Cl\cdots CHOH\cdots CH_2Cl$$

bildet, (gleichgültig, ob man jenes aus dem symmetrischen oder dem unsymmetrischen Dichlorhydrin dargestellt hat).

Da nun das Epicyanhydrin von Pazschke [1]) und von Hartenstein [2]) und die daraus erhaltene Epihydrincarbonsäure das Vermögen verloren haben Salzsäure zu addiren, so glaube ich, dass hier eine Polymerisation zu Grunde liegt, und habe desshalb Hr. v. Hörmann veranlasst, diese Verbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Vielleicht sind sie so constituirt:



oder ihre Molekularformel ist noch grösser. Für eine derartige Polymerisation sprechen auch die unverhältnissmässig hohen Schmelzpunkte der beiden Verbindungen, welche Hr. v. Hörmann bereits mit den Angaben von Pazschke und von Hartenstein übereinstimmend gefunden hat. Gegen die Annahme einer Kohlenstoffverkuppelung spricht das Verhalten der Säure, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Normalbuttersäure zu bilden.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die β-Chlormilchsäure beim Erhitzen mit Ammoniak neben Salmiak eine in 72 Th. kaltem Wasser lösliche, leicht krystallisirbare Verbindung liefert, mit deren Untersuchung Hr. Kinkelin noch beschäftigt ist.

München, den 29. Februar 1880.

---

122. H. Hübner und E. Lellmann: Ueber einen Dijodpropylalkohol und einen Monojodallylalkohol.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaborat. von Hrn. H. Hübner.]

(Eingegangen am 1. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird käuflicher Allylalkohol mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnt, mit Chlorcalcium getrocknet, die klare Flüssigkeit vom auskrystallisirten Chlorcalcium abgegossen und nun zu dieser

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. [2] 1, 82.
[2]) Daselbst [2] 7, 297.

Lösung auf ein Molekül Allylalkohol ein Molekül Jod in Chloroform gelöst gebracht, so entstehen nach Verdunstung eines Theils des Chloroforms in der Lösung lange, farblose Nadeln. Diese Nadeln sind sehr veränderlich durch Licht und Wärme, färben sich daher durch Jodabscheidung sehr schnell braun. Eine Bestimmung des Jodgehaltes dieser Verbindung führte zur Formel eines Dijodpropylalkohols, $C_3 H_5 J_2 . OH$. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Wird die Lösung des Dijodpropylalkohols in Chloroform erwärmt, oder mit einer dünnen Lösung von Dinatriumcarbonat behandelt, so entsteht eine zweite Verbindung, die in sehr zarten Nadeln krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 160° C., mit Wasserdampf ist sie wenig flüchtig. Eine Analyse dieser zweiten Verbindung führte zur Formel eines Monojodallylalkohols, $C_3 H_4 J . OH$.

Wird der Dijodpropylalkohol mit starken Lösungen von Alkalihydroxyden behandelt, so scheint neben dem Jodallylalkohol eine dritte flüssige Verbindung zu entstehen.

Wir behalten uns die ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen und ihrer Abkömmlinge vor, über die wir keine älteren Angaben auffinden konnten.

Göttingen, im Februar 1880.

---

123. H. Hübner und A. Stromeyer: Nitrirung der Paranitrobenzoësäure zu einer Dinitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaborat. von Hrn. H. Hübner.]

(Eingegangen am 1. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter folgenden Umständen ist es Hrn. Stromeyer geglückt, die Paranitrobenzoësäure zu nitriren.

Gleiche Theile rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wurden nach und nach mit kleinen Mengen Paranitrobenzoësäure gesättigt. Die gesättigte Lösung wurde dann im Wasserbad, später im Luftbad etwa zwölf Stunden lang auf 170° C. erhitzt. Nach dem Verdünnen des erkalteten Gemisches fällt ein Theil der unveränderten Paranitrobenzoësäure aus, die von derselben abfiltrirte Lauge wird bis auf ein Viertel mit Soda gesättigt, eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder eingetrocknet, der Rückstand wieder mit fast wasserfreiem Alkohol aufgenommen und dieser zweite alkoholische Auszug mit Wasser verdünnt und mit Bariumcarbonat gekocht. Die Lösung des Bariumsalzes wird dann mit Bleiacetat versetzt, ein entstehender Niederschlag entfernt und aus der Bleisalzlösung mit Salpetersäure eine Säure als erstarren-

des Oel gefällt. Die getrocknete Säure krystallisirt aus Benzol in derben Nadeln aus. Diese Dinitrobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)_2COOH$, schmilzt bei 179° C. und ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich.

Das sehr schön, aber sehr langsam krystallisirende Bariumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Ba$, $3H_2O$, bildet grosse, derbe, farblose Tafeln, die leicht löslich sind in Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht löslich in warmem Wasser.

Das Calciumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Ca$, $[2\frac{1}{2}H_2O?]$, bildet leicht lösliche, zarte Nadeln.

Das Magnesiumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2CO_2)_2Mg$, $9H_2O$, scheidet sich in kleinen, in Wasser leicht löslichen Krystallen ab.

Eine Nitramidosäure, die leicht aus dieser Säure entsteht, und andere Abkömmlinge derselben werden noch untersucht.

Wie aus oft angeführten Gründen zu erwarten war, stimmt diese Dinitrobenzoësäure mit der von Tiemann und Judson (diese Berichte III, 232) und von Griess (ebendaselbst VII, 1223) in anderer Art dargestellten Dinitrosäure überein, ist also Paraorthonitrobenzoësäure.

Göttingen, im Februar 1880.

---

124. C. Mensching: Nitrirung von Salicylanilid.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium von Hrn. H. Hübner.]
(Eingegangen am 1. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

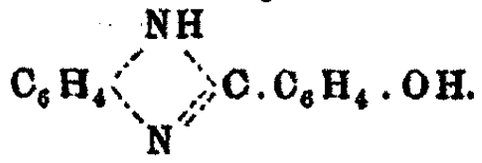
I. Hr. Mensching hat auf meine Veranlassung zunächst Salicylanilid mit Salpetersäure behandelt, dann tritt die Nitrogruppe für Wasserstoff in die Salicylgruppe ein und man erhält ein α-Nitrosalicylanilid, das bei 224° C. schmilzt. Wird die Verbindung mit Alkalien behandelt und die entstandene Nitrosalicylsäure abgeschieden und in ihr Bariumsalz verwandelt, so erhält man das Salz der α-Metanitrosalicylsäure, welches, wie bei dieser Gelegenheit festgestellt wurde, folgende Zusammensetzung $(C_6H_3.\overset{\alpha m}{N}O_2.\overset{0}{O}H.\overset{1}{C}O_2)_2Ba$, $4H_2O$ besitzt. Früher ist das Salz bei der Krystallwasserbestimmung zu hoch erhitzt und dadurch zersetzt worden.

II. Salicylorthonitranilid, $C_6H_4\begin{cases}\overset{1}{N}HCO.C_6H_4.OH\\ \overset{0}{N}O_2\end{cases}$,

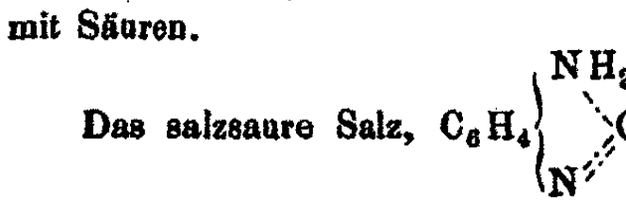
aus Orthonitranilin, Salicylsäure und Phosphorchlorür gebildet ist in Benzol leicht, in Alkohol schwer und in Petroleum sehr schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleum krystallisirt es in gelben Tafeln. Die Verbindung ist eine

Säure, deren Lösung mit Eisenchloridlösung eine braune Färbung giebt.

Wird das Salicylorthonitranilid mit Wasserstoff im Entstehungszustand behandelt, so entsteht hauptsächlich eine Anhydroverbindung



Dieselbe wird durch Destillation gereinigt und bildet dann farblose, bei 222.5° C. schmelzende Nadeln, die in Aether und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Wasser kaum löslich sind. Die Base giebt Salze mit Säuren.

Das salzsaure Salz,  , bildet farblose, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln.

Das schwefelsaure Salz,



krystallisirt in farblosen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Göttingen, im Februar 1880.

---

125. H. Köhler: Ueber eine neue Synthese des Phosphenylsulfochlorids.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 4. März 1880; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

A. Michaelis und ich [1]) haben schon früher gezeigt, dass die Affinität des Phosphors zum Schwefel sehr viel grösser wird, wenn im Phosphorchlorür, PCl_3, ein Chloratom durch den Benzolrest C_6H_5 vertreten ist. Während sich nach Henry [2]) der Schwefel nicht mit siedendem Phosphorchlorür vereinigt, sondern erst beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130° unter Bildung des Sulfochlorids PCl_3S aufgenommen wird, verbindet sich auch nur schwach erwärmtes Phosphenylchlorid mit explosiver Heftigkeit mit demselben, indem das Sulfochlorid $C_6H_5PCl_2.S$ gebildet wird. Die Heftigkeit der Reaction veranlasst sogar eine theilweise Zerstörung der gebildeten Verbindung. Es ist mir jetzt gelungen, eine Darstellungsmethode für diese Substanz

[1]) Diese Berichte IX, 1053 und meine Inaugural-Dissertation „Ueber Derivate des Phosphenylchlorids etc., Tübingen 1877.

[2]) Diese Berichte II, 688.

zu finden, die bei richtig geleiteter Operation eine fast quantitative Ausbeute liefert.

Früher schon hatte A. Michaelis [1]) beobachtet, dass beim Erhitzen von Phosphorchlorür mit Einfachchlorschwefel, S_2Cl_2, im zugeschmolzenen Rohr auf 160° nach der Gleichung:

$$3PCl_3 + S_2Cl_2 = 2PSCl_3 + PCl_5$$

Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid gebildet werden. Eine ähnliche Reaction liess sich auch für das Phosphenylchlorid vorhersehen. Schon ein vorläufiger Versuch hatte gezeigt, dass der Chlorschwefel unter bedeutender Wärmeentwicklung auf das Phosphenylchlorid einwirkt, und dass hierbei der charakteristische Geruch des Phosphenylsulfochlorids auftritt. Gemäss der Gleichung:

$$3PCl_2C_6H_5 + S_2Cl_2 = 2C_6H_5PCl_2.S + PCl_4C_6H_5$$

waren auf 20 g Phosphenylchlorid 5 g Chlorschwefel erforderlich. Beide Substanzen wurden in der Weise auf einander einwirken lassen, dass ich das Phosphenylchlorid in ein Kölbchen mit Rückflusskühler brachte, und den Chlorschwefel mit Hülfe eines Tropftrichters langsam hinzufliessen liess. Jeder Tropfen verursacht Zischen und bedeutende Erhitzung, die sich bei zu rascher Operation sogar bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit steigern kann. Eine Verkohlung findet dabei nicht statt; die Flüssigkeit nimmt eine blassrothe Farbe an. Nach erfolgter Einwirkung setzt man das Kölbchen mit seinem Inhalt einer Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure aus, und erhält dabei eine blassgelbe, krystallinische Ausscheidung von Phosphenyltetrachlorid, von der man die Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgiessen leicht trennen kann. Sie wird dann zur Entfernung von noch anhaftendem Phosphenylchlorid, Phosphenyltetrachlorid oder Chlorschwefel mit Wasser geschüttelt, getrocknet und rectificirt. Siedepunkt (270°), Geruch und Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Kalilauge charakterisiren die Flüssigkeit leicht als Phosphenylsulfochlorid. Die Ausbeute ist, wie gesagt, eine fast quantitative, wesshalb diese Synthese als Darstellungsmethode für Phosphenylsulfochlorid sehr zu empfehlen ist.

Auch bei dieser Reaction äussert sich wieder der bedeutsame Einfluss, den die Phenylgruppe auf die Affinität des Schwefels zum Phosphor ausübt. Während die Einwirkung des Chlorschwefels auf Phosphorchlorür nur bei hoher Temperatur und unter Anwendung von Druck stattfindet, geschieht die Umsetzung desselben mit dem Phosphenylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter lebhafter Wärmeentwickelung.

Delft, am 3. März 1880.

---

[1]) Gmelin-Kraut, VI. Aufl. II. 1. 401.

126. H. Schreib: Ueber Orthochlorbenzparatoluid und dessen Derivate.

(Eingegangen am 4. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.

Orthochlorbenzparatoluid wurde aus Paratoluidin und Orthochlorbenzoylchlorid erhalten. Letzteres stellte ich nach der zuerst von Chiozza [1]) angegebenen Methode durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure dar, mit der Abweichung, dass ich auf ein Molekül Salicylsäure nur ein Molekül Phosphorchlorid anwandte. Es bildet sich Salicylsäurechlorid, $C_6H_4\overset{o}{\widetilde{OH}}.\overset{I}{\widetilde{COCl}}$; ein zweites Molekül Phosphorchlorid wirkt nicht mehr ein, man erhält dasselbe beim Erhitzen der entstandenen Flüssigkeit auf ca. 110° unverändert zurück. Bei weiterem Erhitzen geht zuerst ein grosser Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids und später Orthochlorbenzoylchlorid über, bis sich bei ca. 260—270° der Retorteninhalt unter starkem Aufschäumen zersetzt.

Auf die Frage, wie aus dem Salicylsäurechlorid das Orthochlorbenzoylchlorid entsteht, will ich hier nicht weiter eingehen; ich vermuthe, dass die Bildung desselben bei der Destillation durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf das Salicylsäurechlorid nach folgender Gleichung stattfindet.

$$3C_6H_4.\overset{o}{\widetilde{OH}}.\overset{I}{\widetilde{COCl}} + POCl_3 = 3C_6H_4.\overset{o}{\widetilde{Cl}}.\overset{I}{\widetilde{COCl}} + PO.(OH)_3.$$

Das zur vorliegenden Arbeit benutzte Orthochlorbenzoylchlorür enthielt noch kleine Spuren von Phosphoroxychlorid, von welchem es nur sehr schwer zu trennen ist. Es hatte ein spec. Gewicht von 1.3805°.

Durch Einwirkung dieses Chlorids auf Paratoluidin erhielt ich:

Orthochlorbenzparatoluid,

$$C_{14}H_{12}NOCl = C_6H_4.\overset{I}{\widetilde{CH_3}}.\overset{p}{\widetilde{NH}}.\overset{I}{\widetilde{CO}}.C_6H_4\overset{o}{\widetilde{Cl}}.$$

Farblose Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, in Wasser so gut wie unlöslich. Schmelzp. 131°.

	Berechnet	Gefunden	
C	68.43 pCt.	68.56	— pCt.
H	4.90 -	5.91	— -
N	5.71 -	6.12	6.06 -
Cl	14.45 -	14.08	— -

[1]) Ann. Chem. Pharm. 88, 317.
Vgl. auch: Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 89, 368.
Drion, - - - 92, 313 u. 109, 378.
Cauper, - - - 109, 869.
Kekulé, - - - 117, 145.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert das Orthochlorbenzparatoluid mehrere Nitroverbindungen.

1. Orthochlorbenzmetanitroparatoluid,

$$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl = C_6H_3.\overset{I}{\widetilde{CH_3}}.\overset{m}{\widetilde{NO_2}}.\overset{p}{\widetilde{NH}}.\overset{I}{\widetilde{CO}}.C_6H_4.\overset{o}{\widetilde{Cl}}$$

Wird erhalten durch Eintragen des Chlorbenztoluids in ein Gemisch von 1 Theil rauchender, mit 3 Theilen gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure. Gelblichgrüne Krystalle, welche in Eisessig sehr leicht, schwerer in Alkohol, in Wasser unlöslich sind. Schmelzp. 139°.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83 pCt.	58.02 pCt.
H	3.79 -	4.36 -
N	9.64 -	10.09 -
Cl	12.22 -	12.09 -

Um die Stellung der Nitrogruppe nachzuweisen, spaltete ich die Verbindung vermittelst alkoholischer Kalilauge. Es resultirte ein Nitrotoluidin,[1]) welches sich durch seinen Schmelzpunkt 114° als Metanitroparatoluidin auswies: $= C_6H_3\overset{I}{\widetilde{CH_3}}.\overset{m}{\widetilde{NO_2}}.\overset{p}{\widetilde{NH_2}}$.

2. Dinitroorthochlorbenzparatoluid.

$$C_{14}H_{10}N_3O_5Cl = C_6H_2.\overset{I}{\widetilde{CH_3}}.(NO_2).\overset{p}{\widetilde{NH}}\overset{I}{\widetilde{CO}}.C_6H_4\mathring{Cl}$$
(?)

$$\text{oder}\quad C_6H_3.\overset{I}{\widetilde{CH_3}}.\overset{m}{\widetilde{NO_2}}.\overset{p}{\widetilde{NH}}\overset{I}{\widetilde{CO}}.C_6H_3NO_2.\mathring{Cl}.$$
(?)

Entsteht durch Behandlung der unter 1. beschriebenen Mononitroverbindung mit starker, rauchender Salpetersäure in der Wärme. Farblose, seidenglänzende Krystalle, welche in Alkohol schwer, in Eisessig und Chloroform leicht löslich sind. Schmelzp. 228°.

	Berechnet	Gefunden	
C	50.07 pCt.	50.28 pCt.	— pCt.
H	2.99 -	3.34 -	— -
Cl	10.58 -	10.69 -	10.51 - .

Aus der Darstellung dieser Verbindung geht hervor, dass sich eine Nitrogruppe im Toluidinkern in der Metastellung zur Methylgruppe befindet. Da mir eine Spaltung vermittelst Kaliumhydroxyd noch nicht gelungen ist, vermag ich nicht anzugeben, welche Stellung die andere Nitrogruppe einnimmt.

---

[1]) Kelbe. Diese Berichte VIII., 875 und Dissert. Göttingen 1875.

3. Trinitroorthochlorbenzparatoluid, $C_{14}H_9N_4O_7Cl$.

Diese Verbindung erhielt ich durch Eintragen des Orthochlorbenzparatoluids in starke, rauchende Salpetersäure, und nachheriges Erwärmen der entstandenen Lösung. Farblose, seidenglänzende Krystalle. Die Verbindung ist der vorigen sehr ähnlich und verhält sich gegen Lösungsmittel ebenso. Schmelzp. 239°.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.15 pCt.	44.83 pCt.	44.45 pCt.
H	2.37 -	3.14 -	2.88 -
N	14.71 -	14.77 -	14.85 - .

Auch bei diesem Körper ist mir eine Spaltung zum Nachweis der Stellung der Nitrogruppen nicht gelungen.

Orthochlorbenzamidoparatoluid.

$$C_{14}H_{13}N_2OCl = C_6H_3\,.\,\overset{I}{\widetilde{CH_3}}\,.\,\overset{m}{\widetilde{NH_2}}\,.\,\overset{p}{\widetilde{NH}}\,\overset{I}{\widetilde{CO}}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{o}{Cl}.$$

Wurde erhalten durch Reduction des oben beschriebenen Mononitrokörpers mit Zinn und Eisessig, welcher mit trocknem Salzsäuregas gesättigt war. Bei Anwendung von wässriger Salzsäure hat Spaltung in Chlorbenzoësäure und Diamidotoluol ein. Farblose Krystalle, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. 153°.

	Berechnet	Gefunden	
C	64.49 pCt.	64.09 pCt.	— pCt.
H	4.99 -	5.59 -	— -
N	10.74 -	11.19 -	10.78 -
Cl	13.63 -	14.16 -	— - .

Salze des Orthochlorbenzmetamidoparatoluids.

1. Salzsaures Salz $= C_6H_3\,.\,\overset{I}{\widetilde{CH_3}}\,.\,\overset{m}{\widetilde{NH_2}}\,.\,\overset{p}{\widetilde{NH}}\,.\,\overset{I}{\widetilde{CO}}\,.\,C_6H_4\overset{o}{Cl}.$

$$\begin{matrix} & & H & Cl \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.95 pCt.	11.58 pCt.

2. Salpetersaures Salz $= C_6H_3\,.\,\overset{I}{\widetilde{CH_3}}\,.\,\overset{m}{\widetilde{NH_2}}\,.\,\overset{p}{\widetilde{NH}}\,.\,\overset{I}{\widetilde{CO}}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{o}{Cl}.$

$$\begin{matrix} & & H & ONO_2 \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
N	12.98 pCt.	12.85 pCt.

Benzoylirtes Orthochlorbenzmetamidoparatoluid.

$$C_6H_3\,.\,\overset{I}{\widetilde{CH_3}}\,\overset{m}{\widetilde{NH}}\,.\,CO\,.\,C_6H_5\,.\,\overset{p}{\widetilde{NH}}\,\overset{I}{\widetilde{CO}}\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{o}{Cl}.$$

Wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthochlorbenzmetamidoparatoluid. Farblose Nadeln, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmelzp. 178°.

	Berechnet	Gefunden	
N	7.68 pCt.	7.88 pCt.	7.74 pCt.

Anhydroorthochlorbenzmetamidoparatoluid.

Diese Verbindung entsteht durch Destillation der oben beschriebenen Basis. Bis jetzt habe ich in reinem Zustande nur das salzsaure Salz erhalten: $C_{14}H_{11}N_2Cl.H.Cl$.

$$C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_3\overset{\text{I}}{\widetilde{CH_3}}.\overset{\text{m}}{N}\!\!<\!\!\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C}.C_6H_4\overset{\circ}{Cl}\\ \overset{\text{p}}{\widetilde{NH}}\end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
Cl durch $AgNO_3$ fällbar	12.72 pCt.	12.52 pCt.
sämmtl. Cl d. Erhitzen mit Kalk	25.44 -	25.02 - .

Hannover, Februar 1880.

---

127. Alex. Naumann: Ueber das Verhältniss von Molekulargewicht und Dichte in Gasform.

(Eingegangen am 8. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Notiz über die relative Raumerfüllung der Gase drückt Hr. Gustav Schmidt[1]) in Prag für Gase die Beziehung des Molekulargewichts m mit der relativen Dichte d durch die Gleichung $m = 28.8384\,d$ aus, berechnet dieser gemäss für eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen die theoretischen Gasdichten und schliesst aus der Vergleichung derselben mit den beobachteten auf die Grösse der Beobachtungsfehler. Indem Derselbe glaubt die von H. Kopp[2]) gegebene ursprüngliche Zahl $v = 28.88$ um demnach 0.14 pCt. ändern zu sollen, benutzt Er aber für die Berechnung der vermeintlich genauen Constanten einen um 0.31 pCt. unrichtigen Werth. Er verfährt nämlich folgendermaassen, nach Vorausschickung der Bemerkung, dass Er die früher schon anderwärts gegebene Begründung wiederhole, „da diese Angabe in weiteren Kreisen nicht bekannt geworden zu sein scheint“:

„Bestehen 100 Volumina Luft aus x Volumina Sauerstoff und (100 — x) Volumina Stickstoff, ist das Gewicht eines Volumens oder

---

[1]) Ann. Phys. 1879, (2), VI, 612.

[2]) Jahresber. für Chemie f. 1857, 15; H. Kopp, theoretische Chemie 1863, 161 bis 164.

das specifische Gewicht der beiden Gase resp. s_1 und s_2, wenn das Gewicht eines Volumens der Luft gleich Eins gesetzt wird, so ist: $x\,s_1 + (100 - x)\,s_2 = 100$. Sind die Molekulargewichte des Sauerstoffs und Stickstoffs resp. $m_1 = 32$ und $m_2 = 28$, so ist $s_1 = \frac{32}{v}$, $s_2 = \frac{28}{v}$, also $32\,x + (100 - x)\,28 = 100\,v$; $v = 28 + 0.04\,x$. Nach Regnault und Reiset ist $x = 20.96$, woraus folgt $v = 28.8384$."

G. Schmidt setzt also das Molekül des Sauerstoffs $O_2 = 32$ und dasjenige des Stickstoffs $N_2 = 28$. Nun ist aber nach den mit der grössten Sorgfalt ausgeführten und allgemein anerkannten Untersuchungen von J. S. Stas [1]) das auf Sauerstoff $O_2 = 32$ bezogene Molekulargewicht des Stickstoffs $N_2 = 28.088$, also um 0.31 pCt. grösser. Setzt man dieses richtige Molekulargewicht in die obige Gleichung ein, so erhält man $v = 28.91$, und zwar bezogen auf $O_2 = 32$, und nicht zugleich, wie Schmidt wähnt, auch auf Wasserstoff $H_2 = 2$. Denn es ist ebenfalls nach Stas das Molekül des Wasserstoffs $H_2 = 2.005$, wenn man mit Schmidt Sauerstoff $O_2 = 32$ setzt, wie überhaupt die gewöhnlich gebrauchten Atomgewichtszahlen sich auf das Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 16$, also auf dasjenige des Wasserstoffs $H = 1.0025$ beziehen.

Diese mit richtigen relativen Werthen der Molekulargewichte des Stickstoffs und des Sauerstoffs aus der Zusammensetzung der Luft abgeleitete Zahl $v = 28.91$ kommt nahe überein mit der aus dem von Regnault zu 1.10561, 1.10564, 1.10565, also im Mittel zu 1.10563 bestimmten specifischen Gewicht des Sauerstoffs abgeleiteten $v = \frac{32}{1.10563} = 28.943$ [2]).

Will man die Molekulargewichte auf Wasserstoff $H_2 = 2$ statt 2.005, also auf Sauerstoff $O_2 = 31.92$ beziehen, so ergiebt sich aus der Zusammensetzung der Luft $v = 28.84$ und aus der Dichte des Sauerstoffs $v = 28.870$. Folgerichtiger Weise wird man aber dann auch überall die auf $H = 1$ und nicht $= 1.0025$, also die auf $O = 15.96$ und nicht $= 16$ bezogenen Atomgewichte anwenden.

Somit hat man für das Verhältniss v der Molekulargewichte und Dichten in Gasform, wenn für die Berechnung des specifischen Gewichts das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck $= 0.001293187$ g [3]) und deren Dichte $= 1$ genommen wird, die nach-

---

[1]) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse (übersetzt von L. Aronstein, Leipzig 1867); Jahresber. für Chemie f. 1865, 16 u. f. 1867, 15 ff.

[2]) Bezüglich der näheren Begründung der Ableitung siehe z. B. Alex. Naumann, allgem. u. physikal. Chemie S. 29 ff. oder Grundlehren d. Chemie S. 12 ff.

[3]) Regnault, Mémoires de l'Académie 1847, XXI, 157.

stehenden in der letzten Kolumne rechts verzeichneten Zahlen unter Zugrundelegung der in je derselben Horizontalreihe links voraufgehenden Werthe:

Wasserstoff		Sauerstoff			Stickstoff		Luft	$v = \frac{\text{Molekül}}{\text{Dichte}}$
Atom	Molekül	Atom	Molekül	Spec. Gewicht	Atom	Molekül	Sauerstoffgehalt	
1.0025	2.005	16.00	32.00	1.10563	—	—	—	28.943
1.0025	2.005	16.00	32.00	—	14.044	28.088	20.96 Vol.-pCt.	28.91
1.0000	2.000	15.96	31.92	1.10563	—	—	—	28 870
1.0000	2.000	15.96	31.92	—	14.009	28.018	20.96 Vol.-pCt.	28.84

Dabei ist immerhin zu bedenken, dass die Zusammensetzung der Luft und somit auch das Gewicht ihrer Volumeinheit nicht absolut unveränderlich ist. Der Sauerstoffgehalt schwankt nicht nur mit dem Bezugsort der Luft, sondern auch an demselben Orte sind vorwiegend von der Windrichtung abhängige Unterschiede von bis zu 0.5 pCt. beobachtet worden [1]). Schon Regnault [2]) hatte es für wünschenswerth erklärt, ein einfaches, leicht rein darzustellendes Gas, z. B. den Sauerstoff, als Ausgangspunkt für die Vergleichung der Gasdichten zu wählen.

Giessen, 6. März 1880.

128. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Xylols.

(Eingegangen am 9. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Xylidin bildet gegenwärtig das Ausgangsmaterial für die Darstellung rother Azofarbstoffe und kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor.

Dieser Umstand veranlasste mich, die Darstellung einiger bisher noch nicht studirten Xylolderivate, so namentlich des Chinons und des dazu gehörigen Diamins zu versuchen. Ich schlug hierbei einen Weg ein, welcher mich in der Toluolreihe [3]) zu demselben Ziele geführt hatte. Aus dem Monamin wurde durch Behandlung mit salpetriger

[1]) Ph. v. Jolly, Ann. Phys. 1879, (2), VI, 520 bis 544.
[2]) Mémoires de l'Académie 1847, XXI, 188.
[3]) Diese Berichte X, 882.

Säure die Amidoazoverbindung dargestellt und diese durch Reduction in das Diamin und das Monamin gespalten.

Amidoazoxylol.

Da das rohe Steinkohlenxylol meist alle drei Isomere enthält, so war zu erwarten, dass das vorliegende Xylidin, welches ziemlich constant zwischen 215 und 218° siedete, nicht ganz einheitlicher Natur sei, doch scheint nach bis jetzt vorliegenden Beobachtungen ein Amidometaxylol den Hauptbestandtheil desselben auszumachen.

Bei den Amidoazoverbindungen scheint die Amidogruppe zur Azogruppe stets in die Parastellung zu treten, so dass bei ihrer Reduction chinonbildende Diamine entstehen. Dieser Annahme zufolge können nur solche Basen darin als amidirte Reste fungiren, in denen die der Amidogruppe entsprechende Parastelle noch unbesetzt ist. Andere Basen können dagegen an Stelle der nicht amidirten Gruppe treten.

Aus dem vorliegenden Xylidin entstand bei Einhaltung des zur Darstellung des Amidoazobenzols üblichen Verfahrens ein Produkt, welches alle Reaktionen der Amidoazokörper zeigt.

Obwohl dasselbe zu Anfang nicht ganz einheitlicher Natur war, liess sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol eine constant bei 115° C. schmelzende Base isoliren, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bildete. Diese Base bildet dunkel orangegelbe, blauschillernde Blättchen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösten. Die Lösungen besassen eine dunkelgelbe Farbe und wurden durch einen Säureüberschuss schön karmoisinroth gefärbt.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in rothen, schwach blauschillernden Nadeln. Es wird durch reines Wasser zerlegt, ist in salzsäurehaltigem Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich. Wird die alkoholische Lösung mit wässriger Platinchloridlösung versetzt, so scheiden sich braunschillernde Nadeln des Platindoppelsalzes ab, welches bei 120° getrocknet den der Formel

$$(C_{16}H_{19}N_3HCl)_2PtCl_4$$

entsprechenden Platingehalt zeigten.

Theorie	Versuch
21.49	21.77 Pt.

Paraxylendiamin.

Wird dieses Amidoazoxylol der Reduktion mit Zink- und Salzsäure unterworfen, und die alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser ein Basengemisch, welches sich durch einmalige Destillation in regenerirtes Xylidin und einen von 270 — 300° siedenden Antheil spalten lässt. Letzterer erstarrt in kurzer Zeit krystallinisch. Durch Abwaschen mit kaltem und Um-

krystallisiren aus heissem Benzol erhält man das entstandene Xylendiamin im reinen Zustande. Es bildet farblose, zu kugeligen Aggregaten geordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 150° C., ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schwieriger in Benzol und Aether.

Es bildet wenig charakteristische, leichtlösliche Salze, von denen das Chlorhydrat näher untersucht wurde. Dieses scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung in Gestalt farbloser Blättchen ab. Bei 100° getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_8H_8(NH_2)_2(HCl)_2$.

	Theorie	Versuch
Cl	33.95	33.72.

Das Platindoppelsalz ist ziemlich leicht zersetzlich und daher zur Analyse wenig geeignet.

Oxydationsmittel gaben in den Lösungen der reinen Salze keine charakteristischen Farbreaktionen, und führten schliesslich zur Bildung des unten beschriebenen Xylochinons.

Xylochinon.

Es entsteht dieser Körper einestheils durch Oxydation des Diamidoxylols, andererseits des Xylidins nach einem von mir früher für die Darstellung der übrigen Chinone mitgetheilten Verfahren [1]). Letztere Methode erwies sich hier jedoch weniger vortheilhaft, als bei den niederen Homologen, ein Umstand an dem wohl hauptsächlich die geringere Reinheit des Rohmaterials Schuld trug.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Xylochinon wurde durch Umkrystallisation aus heissem Wasser rein erhalten.

Es ist in Farbe, Geruch und Flüchtigkeit seinen niederen Homologen sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesen jedoch durch seine viel geringere Wasserlöslichkeit. Es schmilzt bei 125° C und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in goldgelben, dem gewöhnlichen Chinon ähnlichen Nadeln.

Die Analyse bestätigt die Formel: $C_8H_8O_2$.

	Theorie	Versuch
C	70.58	71.00
H	5.88	6.26.

Hydroxylochinon.

Das Xylochinon wird durch schweflige Säure weniger leicht reducirt, als das Benzo- und Toluchinon. Erst durch anhaltendes Erwärmen mit wässriger Schwefligsäurelösung lässt es sich in das entsprechende Hydrochinon verwandeln.

---

[1]) Diese Berichte X. u. XI.

Auch das Hydroxylochinon ist in Wasser ziemlich schwierig löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in zarten, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 212° C. Durch Oxydationsmittel wird es sehr leicht in das Chinon übergeführt, doch gelang es hier nicht, das entsprechende Chinhydron darzustellen. Aus gemischten Lösungen beider Componenten krystallisirten stets beide neben einander unverändert aus.

Die Analyse des Hydrochinons ergab die der Formel $C_8H_{10}O_2$ entsprechenden Zahlen.

	Theorie	Versuch
C	69.55	69.96
H	7.24	7.47.

Durch concentrirte Salzsäure wird das Xylochinon analog dem gewöhnlichem Chinon in eine farblose Substanz verwandelt, welche offenbar das Monochlorhydroxylochinon ist.

Chinone von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ sind bereits bekannt. Es sind die von Rommier und Bonilhon [1]) entdeckten und als Phloron und Metaphloron beschriebene Substanzen. Das Phloron ist später von Gorup-Besanez [2]) und v. Rad untersucht worden, ob diese Chemiker jedoch denselben Körper in Händen gehabt haben, ist der fehlenden Schmelzpunktangabe wegen, zweifelhaft. Nach Rommier und Bonilhon schmilzt das Phloron bei 61°, das Metaphloron, welches diese Forscher nur in geringer Menge in Händen gehabt zu haben scheinen, bei 125° C. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass das Metaphloron mit dem vorliegenden Xylochinon identisch ist.

Biebrich, a./Rh., März 1880.

---

129. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf Monobrombuttersäureäthylester.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1872 hatte der Eine von uns in diesen Berichten Versuche veröffentlicht [3]), welche die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf ein Gemenge von Brombuttersäureester und Jodmethyl betrafen. Statt des erwarteten Aethylmethylessigsäureesters wurde eine hochsiedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung eines Korksäureesters und daraus eine krystallisirbare Säure erhalten. Eine ge-

---

[1]) Compt. rend. 55, 214.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 2. Serie. IV, 560. Ann. Chem. Pharm. 151, 158.
[3]) Diese Berichte VI, S. 28.

nauere Untersuchung dieser als Diäthylbernsteinsäure aufzufassenden Verbindung musste wegen mangelnden Materials damals unterbleiben. Die auffallenden Resultate, welche unterdessen der Eine von uns in Gemeinschaft mit Wittekind[1]) und Waldbaur[2]) bei der Einwirkung von Silber auf Monobromisobuttersäureester beobachtet hatte, liessen es jedoch wünschenswerth erscheinen, diese Untersuchung wieder aufzunehmen und die bei der Silbereinwirkung auf das Monobromsubstitutionsprodukt der Normalbuttersäure entstehenden Produkte näher zu studiren.

In bekannter Art und Weise dargestellter und durch mehrmaliges Fractioniren gereinigter, zwischen 169 und 174° siedender Monobrombuttersäureester wurde mit fein vertheiltem, durch Reduktion von Chlorsilber mittelst Zink erhaltenem, metallischen Silber theils in zugeschmolzenen Röhren theils am aufsteigenden Kühler auf 150—160° erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wurden die flüchtigeren Bestandtheile im Paraffinbad bei 140° abdestillirt, die höher siedenden Produkte dem Bromsilber durch Extrahiren mit Aether entzogen und nach dem Abdestilliren des Aethers einer vielfach wiederholten fractionirten Destillation unterzogen. Auf diese Weise gelang es unter den flüchtigeren, auf dem Paraffinbad übergehenden Produkten Bromäthyl, Aethylalkohol und eine beträchtliche Menge von Buttersäureäthylester, unter den mit Aether extrahirten höher siedenden Produkten eine zwischen 156—160° siedende, aus Monochlorbuttersäureester bestehende Fraktion, eine zwischen 230—250° siedende Hauptfraktion, nicht unbeträchtliche Mengen eines zwischen 250—290° siedenden Produkts, und zuletzt einen über 290° siedenden Rückstand zu isoliren.

Von den unterhalb 200° übergehenden Produkten ist namentlich das Auftreten erheblicher Mengen von Buttersäure- und Chlorbuttersäureester geeignet, einigermaassen zu überraschen. Was die Bildung des ersteren anbelangt, so ist dieselbe, wie wir noch ausführlicher bei Versuchen über die Einwirkung des Silbers auf Monobromessigsäureester nachweisen werden, eine ganz allgemeine Folge der Silbereinwirkung auf halogenirte Fettsäureester und die auch unter den günstigsten Verhältnissen schlechte Ausbeute an dem zu erwartenden Dicarbonsäureester ist wesentlich diesem Reduktionsvorgang zuzuschreiben. Ob daneben auch noch Crotonsäureester entsteht, was nach Analogie der bei dem Bromisobuttersäureester gemachten Erfahrungen eigentlich erwartet werden sollte, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen. Ein Verseifungsversuch der zwischen 120—126° übergehenden Fraktion mit verdünnter Natronlauge ergab ein Natriumsalz,

---

[1]) Diese Berichte VII, 319.
[2]) Ebendas. X, 2229. Inauguraldissertation, Tübingen 1878.

aus welchem durch mässig verdünnte Schwefelsäure eine ölförmige Säure abgeschieden werden konnte, welche nach dem Trocknen über entwässertem Glaubersalz und Phosphorsäureanhydrid bis auf wenige Tropfen zwischen 160—164° siedete und somit aus fast reiner Buttersäure bestand. Auch bei der weitaus kleineren, zwischen 126—134° siedenden Fraction konnte durch Verseifen Crotonsäure nicht erhalten werden.

Räthselhafter blieb für uns längere Zeit das Auftreten einer grösseren Menge von Monochlorbuttersäureäthylester. Wir glaubten anfänglich denselben auf einen Chlorgehalt des käuflichen Broms und dadurch verursachter Verunreinigung unseres Brombuttersäureesters mit Chlorbuttersäureester zurückführen zu müssen, bis uns auch hier wieder Versuche, die wir mit reinem Monobromessigsäureäthylester ausführten, bei welchem eine Verunreinigung durch ein Chlorprodukt absolut ausgeschlossen war, zu einer richtigen Erklärung brachten. Sie zeigten uns, dass die Ursache seines Auftretens in dem angewandten Silber liege, welches auf die gewöhnliche Weise durch Reduktion seines Clorids mittelst Zink und Schwefelsäure dargestellt, stets eine erhebliche Menge von basischem, mit Wasser nicht auswaschbarem Zinkchlorid enthält, und dass dieses die Umwandlung der gebromten Verbindung in das entsprechende Chlorsubstitutionsprodukt veranlasse.

Das Hauptinteresse beanspruchte jedoch die zwischen 230—250° siedende Hauptfraktion, weil in ihr die Anwesenheit eines oder mehrerer Korksäureester anzunehmen war. Sie wurde daher nochmals einer sorgfältig geleiteten, fraktionirten Destillation unterworfen, wobei ein zwischen 245—247° siedendes Hauptprodukt erhalten werden konnte, das auch bei wiederholter Destillation eine bemerkenswerthe Verschiebung des Siedepunktes nicht mehr zeigte. Ganz constant denselben zu erhalten, war nicht möglich, da bei jeder Destillation eine geringe Zersetzung in freie Säure eintrat.

Das so erhaltene, reine Produkt bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem ätherischen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist nahezu das gleiche wie das des Wassers (1 . 0108 bei 0°; 0 . 9916 bei 21° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Die Analyse stimmte sehr gut mit der Formel eines Korksäureäthylesters überein:

62.51 pCt. C und 9.91 pCt. H
statt 62.60 - C - 9.56 - H.

Dasselbe ist jedoch kein einheitlicher Körper, sondern es besteht wie auch das bei der Silbereinwirkung auf Monobromisobuttersäureester erhaltene Produkt aus einem Gemenge isomerer Ester, welche sich schon durch ihre verschieden leichte Verseifbarkeit von einander unterscheiden. Durch alkoholisches Kali wird er nur theilweise verseift.

Die nach längerer Einwirkung des Alkalis und nach Entfernung des Alkohols und des unverändert gebliebenen Esters durch Schwefelsäure abgeschiedenen Produkte sind, abgesehen von einer flüchtigen Säure, welche mit den Wasserdämpfen überging (s. folgende Mittheilung) braun gefärbte, theils in Wasser lösliche, theils unlösliche, nur schwierig krystallisirt zu erhaltende, syrupförmige Massen, weshalb später von einer Verseifung mit alkoholischem Kali gänzlich Abstand genommen wurde. Dagegen führten wir mehrere Verseifungsversuche mit wässerigen Alkalien von verschiedener Concentration aus. Mit einer möglichst concentrirten Natronlauge am aufsteigenden Kühler gekocht, löste er sich beinahe vollständig darin auf, schied sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser grösstentheils unverändert wieder ab. Nach Entfernung des nicht verseiften Esters durch Destillation und Ausschütteln mit Aether wurde durch Zersetzung mit Schwefelsäure wieder jene ölförmige, mit Wasserdämpfen übergehende Säure, sowie eine kleine Menge einer krystallisirbaren, im ungereinigten Zustande zwischen 110—115° schmelzenden Säure erhalten. Das gleiche Resultat wurde auch bei längerem Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbad, sowie beim Erhitzen mit Kalilauge von 1.125 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhalten, nur schien im letzteren Falle eine etwas grössere Menge der zwischen 110—115° schmelzenden Säure gebildet zu sein.

Da die Verseifung mit Alkalien eine so unvollständige war, so versuchten wir es durch Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure, welche bei der Verseifung der aus Bromisobuttersäureester erhaltenen Produkte so gute Resultate gegeben hatte. Es wurde zu diesem Ende der Ester mit dem 4—5fachen Volumen einer Bromwasserstoffsäure von 1.65 spec. Gew. in starke Röhren eingeschmolzen und mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Temperatur bleibt zwar auch ein Theil des Esters unangegriffen, da aber bei höherer Temperatur die gebildeten Produkte braun gefärbt und durch abgeschiedene Kohle verunreinigt waren und hieraus auf eine weitergehende Zersetzung zu schliessen war, so wurde in der Folge trotz der in letzterem Falle vollständigeren Verseifung die minder vollständige, aber reinere Produkte liefernde im Wasserbade vorgezogen. Gegenüber dem aus der Bromisobuttersäure erhaltenen Estergemenge beobachteten wir in sofern einen Unterschied, als sich diesmal der Ester mit der Bromwasserstoffsäure nicht mischte. Es ist kaum anzunehmen, dass dieses verschiedene Verhalten auf den geringen Unterschied in der Concentration der in beiden Fällen angewandten Bromwasserstoffsäure (1.65 spec. Gew. statt 1.72) zurückzuführen ist, sondern viel wahrscheinlicher, dass es auf einer verschiedenen Löslichkeit der beiden Estergemenge in Bromwasserstoffsäure beruht.

Nach dem Erkalten schied sich ein Theil der Säure schon in der Röhre krystallinisch ab. Der Röhreninhalt wurde nun mit Sodalösung neutralisirt und zur Entfernung des unverändert gebliebenen Esters destillirt, hierauf die an Natrium gebundenen Säuren durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht und abermals destillirt. Man erhielt dadurch zunächst wieder eine mit den Wasserdämpfen übergehende, ölige, nicht krystallisationsfähige Säure und ein nicht flüchtiges, dem Destillationsrückstand durch Aether entziehbares, krystallisirtes Säuregemenge, dessen Trennung mittelst Umkrystallisirens aus heissem Wasser verhältnissmässig leicht gelingt. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt zuerst eine in kaltem Wasser schwerlösliche, zwischen 170—180° schmelzende Säure heraus, während die eingedampfte Mutterlauge eine Säure vom Schmelzpunkt 110—125° liefert. [Ueber das weitere Verhalten dieser Säuren werden wir in der folgenden Mittheilung noch eingehender berichten.] Hier wollen wir nur noch erwähnen, dass in dieser Weise nicht sowohl die zwischen 245—250° siedende Hauptfraktion, sondern auch die darunter und darüber liegenden, von 230—290° reichenden Fraktionen, jede für sich durch Bromwasserstoff verseift wurde. Das Resultat war in allen Fällen qualitativ dasselbe. Stets wurden nur jene drei genannten Säuren erhalten. Nur in Beziehung auf die Quantitäten konnten Unterschiede wahrgenommen werden. Es ergab sich, dass bei den zwischen 230—250° siedenden Fraktionen die Menge der hoch und nieder schmelzenden Säure annähernd gleich viel betrug, dass dagegen bei den höheren Fraktionen die Menge der hoch schmelzenden Säure in dem Maasse zurücktrat, als der Siedepunkt der Fraktion stieg. Es erklärt sich diese Thatsache wohl am einfachsten dadurch, dass diese hochsiedenden Ester bei ihrer Destillation stets eine theilweise Zersetzung in freie Säure erfahren. Da nun die hochschmelzende Säure den am schwierigsten verseifbaren und daher bei der fractionirten Destillation wahrscheinlich auch am wenigsten leicht zersetzt werdenden Ester giebt, so werden die höheren Fraktionen vorzugsweise die Zersetzungsprodukte des leichter verseifbaren Esters der niederschmelzenden Säure, d. h. diese Säure selbst oder die Aethersäure derselben enthalten und deshalb bei der Behandlung mit Bromwasserstoff vorzugsweise diese ergeben.

Eine besondere Erwähnung verdient noch die Verseifung des bei der fraktionirten Destillation nach 290° bleibenden Rückstandes. Neben etwas unverändertem Ester, wenig flüchtiger Säure und schwarzen, theerartigen Substanzen, welche wahrscheinlich die Krystallisation der etwa noch gebildeten, festen Säuren verhinderten, konnte aus dem Aetherauszug eine in Wasser leicht lösliche Verbindung erhalten werden, welche nach dem Verdunsten des Wassers als gelblicher Honig zurückblieb, der auch nach monatelangem Stehen keine Neigung

zur Krystallisation verrieth. Die Analyse der freien Säure, sowie namentlich die dreier fraktionirt gefällter und durch Krystallisation gereinigter Silbersalze führte zur Formel einer Oxykorksäure.

Gefunden wurden 53.11 pCt. C[1]) und 7.52 pCt. H.
$C_8H_{14}O_5$ verlangt: 50.53 - - - 7.37 - -.

Die Silbersalze, welche aus concentrirter, mit Ammoniak neutralisirter Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als weisse, amorphe Niederschläge ausfallen, lösen sich verhältnissmässig leicht in überschüssigem Wasser auf und können dann krystallisirt erhalten werden.

Die 1. Fällung ergab 53.33 pCt. Ag.
- 2. - - 53.53 - -
- 3. - - 53.56 - -
$C_8H_{12}O_5 . Ag_2$ verlangt: 53.46 - - .

Durch längeres Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf 160° wird sie reducirt. Unter den hierbei entstehenden Produkten konnte nur die niederschmelzende Säure $C_8H_{14}O_4$ nachgewiesen werden, als deren Hydroxylderivat daher diese Oxysäure aufzufassen sein wird.

Dieselbe darf übrigens nicht als ein ursprüngliches Produkt der Silbereinwirkung auf den Brombuttersäureester angesehen werden, sondern sie verdankt ihr Auftreten einem Bromgehalt der zur Verseifung dienenden Bromwasserstoffsäure. Da es uns bei der Verseifung des erwähnten Rückstandes weniger darauf ankam, die hierbei entstehenden Verbindungen genauer kennen zu lernen, als vielmehr die in demselben etwa noch enthaltenen Säuren vollends zu gewinnen, so hatten wir uns zur Verseifung desselben einer stärkeren, aber auch unreineren und namentlich etwas freies Brom haltenden Säure bedient. Es wird sich daher zunächst ein Bromsubstitutionsprodukt, $C_8H_{13}BrO_4$, gebildet haben, das bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkalien in ein Hydroxylderivat überging.

Abgesehen von den durch sekundäre Reaktionen entstandenen Verbindungen verläuft somit die Einwirkung des Silbers auf den Monobrombuttersäureäthylester in ganz analoger Weise wie auf das Monobromsubstitutionsprodukt des Isobuttersäureäthylesters. Die grosse Zahl der gebildeten Produkte, die geringe Ausbeute an dem erwarteten Diäthylbernsteinsäureester, das Auftreten mehrerer Isomeren desselben, lassen erkennen, dass die Reaktion zwischen Silber und einem ge-

[1]) Der zu grosse Kohlenstoffgehalt deutet darauf hin, dass dieselbe entweder schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade in ein Anhydrid übergeht, oder noch eine erhebliche Menge der Säuren $C_8H_{14}O_4$ einschliesst, von welchen sie nicht weiter getrennt werden konnte. Zur Analyse wurde eine Säure verwendet, welche nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade noch so lange im Exsiccator gestanden hatte, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

bromten Fettsäureester keine sehr glatte ist, und dass dieselbe namentlich auch noch in einer andern Richtung erfolgt, als in der blossen Herausnahme der Halogenatome. Um über diese Verhältnisse noch näheren Aufschluss zu erhalten, haben wir die Einwirkung des Silbers auf den Monobromessigsäureäthylester als den einfachsten Repräsentanten einer gebromten Fettsäure näher studirt und werden, da diese Versuche gleichfalls zum Abschluss gebracht sind, in Bälde darüber berichten.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Februar 1880.

---

130. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die aus Brombuttersäure entstehenden Säuren $C_8H_{14}O_4$.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In vorstehender Mittheilung haben wir über die bei der Silbereinwirkung auf Brombuttersäureäthylester entstehenden Produkte näher berichtet, und es bleibt uns noch übrig, die hierbei gebildeten mit der Korksäure isomeren Säuren etwas eingehender zu charakterisiren. Wie erwähnt, sind es hauptsächlich drei Säuren, deren Isolirung und Reindarstellung uns gelungen ist: 1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige ölförmige Säure. 2) eine hochschmelzende, schwer lösliche, krystallisirbare Säure. 3) Eine niederer schmelzende, leichter lösliche, gleichfalls krystallisirbare Säure.

Die Gewinnung der flüchtigen Säure bietet keine Schwierigkeit. Sie lässt sich durch einfache Destillation mit den Wasserdämpfen, Ausschütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten des letzteren, erreichen. Man erhält so ein wasserhelles, verhältnissmässig dünnflüssiges Oel, welches in Alkohol und Aether leicht, aber auch in Wasser ziemlich löslich ist, und beinahe dasselbe spec. Gew. wie dieses besitzt, was daraus gefolgert werden kann, dass sich die ungelöst gebliebenen Oeltropfen längere Zeit in jeder Lage innerhalb der Flüssigkeit im Gleichgewicht erhalten. Zur Bestimmung des Siedepunktes, sowie zu einer Analyse der freien Säure reichte die vorhandene kleine Menge nicht hin; wir mussten uns mit der Analyse zweier fraktionirt gefällter Silbersalze begnügen. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure wird durch Silbernitrat das Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen liefert dasselbe unter Verbreitung eines schmalzartigen Geruchs ein öliges Sublimat, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Die I. Fällung hinterliess 55.75 pCt. Ag; die II. Fällung 55.74 pCt. Ag. Eine mit der I. Fällung ausgeführte Elementaranalyse ergab: 24.89 pCt. C. und 2.82 pCt. H.

Diese Zahlen stimmen somit sehr gut mit der Formel des korksauren Silbers $C_8H_{12}O_4.Ag_2$, welche 55.67 pCt. Ag; 24.75 pCt. C; 3.09 pCt. H verlangt überein. Die Eigenschaften der freien Säure passen dagegen weniger auf eine Dicarbonsäure, welche man als einen festen, krystallisirten Körper sich vorzustellen gewohnt ist. Auch wir waren so sehr in dieser Vorstellung befangen, dass wir dieser öligen Säure anfänglich keine Aufmerksamkeit schenkten, sondern sie für Buttersäure hielten. Erst das Auftreten derselben beim Verseifen der höchst siedenden Fraktionen des Esters und eine genauere Beobachtung ihrer Eigenschaften, lehrten uns unsern Irrthum erkennen. Leider besassen wir dann nicht mehr genügendes Material um eine Untersuchung derselben erschöpfender durchzuführen und die letzten Zweifel über ihre Zusammensetzung zu heben.

Von Säuren, welche eine ähnliche procentische Zusammensetzung besitzen, kommen hier nur Buttersäure oder Crotonsäure in Betracht. Die erstere kann es nicht sein; dagegen spricht das grössere spec. Gewicht, der ganz verschiedene Geruch und das sonstige Verhalten. Grössere Wahrscheinlichkeit hat schon die Annahme, diese ölige Säure mit der bis jetzt gleichfalls noch nicht in fester Form erhaltenen Isocrotonsäure zu identificiren und in der That ergiebt sich bei einem Vergleich der Eigenschaften der beiden Körper grosse Uebereinstimmung, wenn auch nicht geläugnet werden darf, dass andererseits wieder manche Verhältnisse dagegen sprechen. Für die Identität unserer öligen Säure mit Isocrotonsäure spricht der flüssige Agregatzustand, der Geruch, das spec. Gewicht und dann namentlich die Bildung eines krystallinisch erstarrenden Sublimates beim Erhitzen des Silbersalzes, was auf den bekannten Uebergang der Isocrotonsäure in die gewöhnliche, feste Crotonsäure beim Erhitzen zurückgeführt werden kann. Gegen die Identität der beiden Körper lässt sich einwenden, dass die bei 170° siedende Isocrotonsäure und ihr jedenfalls noch niedriger siedende Aethylester kaum noch in den bei 240° und darüber siedenden Fraktionen des Korksäureesters zugegen sein dürfte, und dass, wenn dies trotzdem der Fall sein sollte, derselbe bei der Behandlung mit einer so starken Bromwasserstoffsäure, wie sie zur Verseifung diente, nicht wohl unverändert geblieben wäre, sondern als doppelt gebundenen Kohlenstoff enthaltende Säure eine Verbindung mit der Bromwasserstoffsäure eingegangen hätte.

Doch darüber können nur erneute Untersuchungen entscheiden und wir müssen daher den bestimmteren Beweis für das jedenfalls sehr interessante Auftreten der Isocrotonsäure bei dieser Reaktion auf spätere Zeiten verschieben.

Die Trennung der beiden krystallisirbaren Säuren, welche das Hauptprodukt der Verseifung des Esters bilden, ist vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser gleichfalls ohne grosse Schwierig-

keiten zu erreichen. Die erhebliche Löslichkeitsverschiedenheit derselben ergiebt sich am besten aus der Beobachtung, dass wenn aus einem in etwa der 20fachen Menge heissen Wassers gelöstem Gemenge der beiden Säuren beim Erkalten die schwerer lösliche hochschmelzende Säure herauskrystallisirt ist, man bis auf die Hälfte eindampfen muss, um eine Krystallisation der leichter löslichen Säure zu erzielen. Zweckmässig trennt man auch die Säuren dadurch von einander, dass man sie in die leicht löslichen Alkalisalze überführt und diese in entsprechender Verdünnung mit stärkeren Mineralsäuren versetzt. Die hochschmelzende Säure fällt hierbei sogleich als pulveriger Niederschlag aus, während die niederschmelzende Säure erst nach Concentration der Lösung herauskrystallisirt. Durch öfteres Umkrystallisiren oder Wiederholung dieses Fällungsverfahrens gelingt es leicht die beiden Säuren vollkommen rein zu erhalten.

Die hochschmelzende Säure krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, federförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln; sie schmilzt zwischen 184 — 185° und erstarrt zuerst glasartig, geht jedoch nach kurzer Zeit wieder in den krystallinischen Zustand über. Einmal geschmolzen und wieder erstarrt fängt die Säure schon bei 170° an theilweise zu schmelzen; bis bei 185° vollständige Schmelzung eingetreten ist. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt in schönen, glänzenden Blättchen; zum Theil bildet sich hierbei ein Oel, welches aus einem Anhydrid besteht. Sie löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether auf.

Ihr Ammoniumsalz ist beständig, die Lösung desselben lässt sich, ohne dabei in die freie Säure überzugehen, auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampfen. Beim langsamen Verdunsten bilden sich grössere und kompaktere Krystalle, wahrscheinlich von einem sauren Salze. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch eine vollständige Analyse ihres Silbersalzes festgestellt. Dasselbe wird beim Fällen des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber als ein weisser, pulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag erhalten.

	Gefunden	Berechnet $C_8H_{12}O_4 \cdot Ag_2$
Ag	55.73 pCt.	55.67 pCt.
C	25.08 -	24.75 -
H	3.76 -	3.09 -

Der Aethylester dieser Säure ist durch Alkalien nicht, durch Bromwasserstoff bei 100° nur schwierig verseifbar. Es ergiebt sich dies daraus, dass unter den Verseifungsprodukten des Estergemenges mit Alkalien diese hochschmelzende Säure gar nicht auftritt, sowie, dass der beim Verseifen mit Bromwasserstoff unangegriffen gebliebene Theil des Esters nur noch aus dem Ester dieser hochschmelzenden Säure besteht. Wie ein direkter Versuch gezeigt hat, wird, wenn

dieser unverändert gebliebene Ester aufs Neue mit Bromwasserstoff behandelt wird, einzig und allein diese hochschmelzende Säure erhalten.

Die niedrig schmelzende Säure scheidet sich beim Eindampfen in grösseren, besser ausgebildeten Krystallen aus, welche im reinen Zustande bei 127° schmelzen und beim Erkalten sogleich wieder krystallinisch erstarren. Bei höherer Temperatur beginnt sie unter Verbreitung eines eigenthümlichen Fettsäuregeruchs zu destilliren, es tritt Wasser aus, und bildet sich ein beim Erkalten nicht mehr erstarrendes Anhydrid, das im Wasser als Oeltropfen zu Boden sinkt und erst nach längerem Kochen in demselben sich wieder löst, um die ursprüngliche krystallisirte Säure zu geben. Ein festes Sublimat, wie bei der höher schmelzenden Säure, konnte nicht erhalten werden. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Ihr Ammoniumsalz ist gleichfalls auf dem Wasserbade ohne Zersetzung verdampfbar, es ist aber viel löslicher und schwieriger krystallisirt zu erhalten, als das der hochschmelzenden Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht wieder der einer Korksäure.
Die freie Säure ergab:

		$C_8H_{14}O_4$ verlangt:
C	54.82 pCt.	55.17 pCt.
H	8.45 -	8.05 -

das in weissen Flocken fällbare, lichtbeständige Silbersalz lieferte:

		$C_8H_{12}O_4.Ag_2$ verlangt:
Ag	55.77 pCt.	55.67 pCt.
C	24.79 -	24.75 -
H	3.25 -	3.09 -

Ihr Aethylester ist durch Alkalien verseifbar, wenn auch schwer, leicht wird diess jedoch durch Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure erreicht.

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ergiebt sich, dass, abgesehen von der flüchtigen ölförmigen Säure, welche wahrscheinlich mit der Isocrotonsäure identisch ist, bei der Einwirkung des Silbers auf Brombuttersäure zwei Säuren von der Zusammensetzung der Korksäure erhalten werden, welche sowohl unter sich, als auch von den durch die gleiche Reaktion aus Bromisobuttersäure entstehenden zwei isomeren Säuren bestimmt verschieden sind. Da auch die durch Oxydation entstehende Korksäure, wie eine neuerdings begonnene genaue Untersuchung derselben und ihrer Salze noch bestimmter nachweisen wird, durchaus verschieden ist, so sind jetzt im Ganzen 5 isomere Korksäuren bekannt, deren Bildungs- und Constitutionsverhältnisse demnächst eine nähere Besprechung finden sollen.

Stuttgart, chem. Laborat. der techn. Hochschule, Februar. 1880.

131. F. Urech: Nähere Beobachtungen der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd [1]).

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beträchtliche Differenz zwischen dem specif. Gewichte des hierbei entstehenden, zähflüssigen Polymerisationsproduktes des Isobutylaldehyds und dem des letzteren schien mir zu gestatten, schon mit geringer Menge eine Beobachtung über die zeitlichen Verhältnisse des Polymerisationsvorganges anzustellen, denn für 1 g beträgt die Volumdifferenz $\frac{1}{0.795} - \frac{1}{0.969} = 0.226$ ccm bei etwa 20°. Um eine eventuelle Polymerisationsgeschwindigkeit aus den Bestimmungen der Volumveränderung in aufeinander folgenden, gemessenen Zeitintervallen berechnen zu können, ist indessen auch die Volumveränderung in Folge der Lösung des entstehenden Polymerisationsproduktes in noch unverändertem Isobutylaldehyd zu bestimmen.

Etwa 3 g reinen Isobutylaldehyds wurden in ein enges Reagenzröhrchen gebracht, auf welchem eine halbe Millimetereintheilung angebracht war; mit der Fädenloupe liess sich noch scharf ¼ Millimeter bestimmen. Nachdem etwa 3 dg fein gepulvertes, frisch geglühtes Kaliumcarbonat hinzugesetzt war, wurde gut verkorkt und das Röhrchen vertikal befestigt. Folgende Tabelle enthält die Niveauablesungen an dem Reagenzröhrchen für beigefügte Zeitintervalle von Beginn des Versuches an gerechnet:

Zeitdauer in Minuten	Flüssigkeitshöhe an der Eintheilung	Zeitdauer in Minuten	Flüssigkeitshöhe an der Eintheilung	Zeitdauer in Minuten	Flüssigkeitshöhe an der Eintheilung
0	21.50	135	20.75	—	—
5	21.50	155	20.75	375	20.00
10	21.50	175	20.50	395	19.75
25	21.50	195	19.75	415	19.75
35	21.00	215	19.50	435	19.25
45	20.75	235	19.25	455	15.00
55	20.05	255	18.75	465	14.50
65	20.75	275	19.50	475	14.50
75	20.50	295	19.00	495	14.50
85	20.50	315	19.00	525	14.50
95	20.50	335	19.75	585	14.50
115	20.75	335	20.00	—	— .

Nach jeder Ablesung wurde das Röhrchen einmal um seine Horizontalaxe gedreht, um gleichmässige Suspension des Kaliumcarbonats

[1]) Fortsetzung aus diesen Berichten XII, 1744.

herzustellen. Während des Zeitintervalles zweier Niveauablesungen blieb immer viel Kaliumcarbonat suspendirt. Nur etwa der oberste, halbe Centimeter der Flüssigkeitssäule klärte sich.

Wie die Tabelle zeigt, beträgt innerhalb der 7 ersten Stunden das Sinken der Flüssigkeitsoberfläche nur 2 mm und diejenigen Zahlen, die einer stetigen Abnahme widersprechen, werden Versuchsfehler enthalten, wenn sie nicht mit der Lösung von Polymerisationsprodukt im Isobutylaldehyd in Zusammenhang stehen.

Eine mehr als doppelt so grosse Contraction (4.25 mm) trat nun aber nach der siebenten Stunde innerhalb 20 Minuten ein unter stark fühlbarer Erwärmung des Reagenzröhrchens (mindestens von 20^0 auf 40^0), der obere Theil der Flüssigkeitssäule hatte sich nicht mehr, wie vorher, geklärt, der ganze Röhrcheninhalt war zähflüssig, während er unmittelbar vorher noch immer leicht beweglich war. Es war demnach wirklich die Polymerisation zur Verbindung $n\,(C_4\,H_8\,O)$ innerhalb dieser 20 Minuten der Hauptmenge nach vollzogen, ob unmessbar schnell oder mit einer messbaren Geschwindigkeit wurde übersehen, da leider innerhalb dieses Zeitintervalls das Röhrchen nicht fortwährend beobachtet worden war. Eine Bestimmung der Contractionsgeschwindigkeit innerhalb dieser kurzen Zeitdauer erfordert Anwendung grösserer Mengen Isobutylaldehyds oder verschärfte Bestimmungsmethoden, z. B. Projection mittelst des Scioptikons. Für die folgenden Zeitintervalle konnte bei den kleinen Dimensionen und der Ablesungsmethode meiner Versuchsanordnung keine Kontraktion mehr nachgewiesen werden, womit aber nicht entschieden ist, dass ein drittes Stadium der Volumabnahme nicht vorhanden sei, obschon kaum vorauszusetzen ist, dass letztere in Folge des Verschwindens der Lösung des zähflüssigen Polymerisationsproduktes in Isobutylaldehyd compensirt werde. Möglicherweise kommt die Volumabnahme in den 7 ersten Stunden nicht eigentlich dem Polymerisationsvorgange zu. Dass gleich nach der eingetretenen, starken Erwärmung die Hauptmenge Isobutylaldehyds polymerisirt war, ergiebt sich auch aus dem Vergleich des Quotienten der Flüssigkeitshöhen am Beginn und nach 7 Stunden des Versuches mit dem Quotienten der Reciprok der specif. Gewichte von Isobutylaldehyd und Polymeren:

$$\frac{20+21.5}{20+14.5} = 1.20 \text{ und } \frac{0.967}{0.795} = 1.21.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser starken Erwärmung, deren Temperaturgrad nur ein Mittelwerth ist, etwas Condensationsprodukt unter Austritt von Wasser entsteht. Durch Vornahme der Reaktion bei sehr niederen Temperaturen wird man dem vorbeugen können, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit auch eine geringere und deshalb leichter messbare sein wird. (Während obiger Versuchsdauer war die

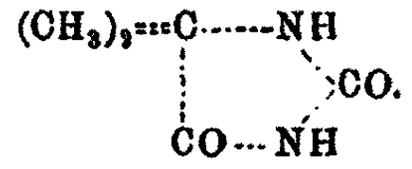
Zimmertemperatur zufällig von 13° auf 22° gestiegen.) In dieser Richtung variirende Versuchsreihen und begleitet von thermischen Messungen gedenke ich an diesen vorläufigen Versuch unter Anwendung verbesserter Versuchsanordnungen anzuschliessen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, März 1880.

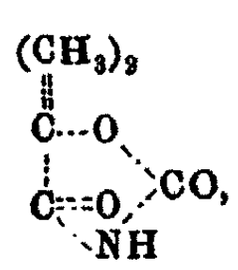
132. F. Urech: Weitere Notizen zu der Reaktion zwischen Kaliumcyanid, Rhodankalium, Aceton und wässeriger Salzsäure.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher[1]) mitgetheilt, erhält man bei dieser Reaktion eine leicht krystallisirende Verbindung von der Formel $C_6H_7NO_2S$, die man vielleicht, vom 1 kohlenstoffatomhaltigen Radikal ausgehend, als der Urethangruppe nahestehend auffassen kann, in welcher der Sauerstoff der derselben zu Grunde liegenden (theoretischen) Amidoameisensäure (Carbaminsäure) durch Schwefel substituirt ist. Ich nenne die Verbindung, die bezüglich Entstehungsweise einer derjenigen der Urethane nahe steht[2]), vorläufig Acetonylsulfocarbaminat. Unter Acetonyl ein Radikal der Acetonsäure verstehend, wie in dem sog. Acetonylharnstoff,



Wie l. c. beschrieben, lässt sich der Schwefel mittelst einiger Metalloxyde (auch Metallsalze) leicht durch Sauerstoff ersetzen, von diesem so entstehenden Acetonylcarbaminat (oder Acetonkohlenstoffdioxydcyanwasserstoff),



ist der Schmelzpunkt, wie ich bei wiederholter Bestimmung fand, nicht 73°, sondern 75.5—76° corrigirt, hierbei erstarrte nach einmaligem Schmelzen die Substanz wieder bei 72°.

In zugeschmolzenem Röhrchen Tage lang auf etwa 120° erhitzt, blieb die Substanz farblos, erstarrte beim Erkalten wieder, ausge-

[1]) Siehe diese Berichte XI, 467.

[2]) Entstehung der Urethane durch directe Vereinigung von Alkoholen und Cyansäure und des Acetonylcarbaminats durch Vereinigung von Acetoncyanhydrin mit nascirendem Schwefelcyanwasserstoff unter Ammoniakausscheidung.

nommen eines in die Spitze des Röhrchens destillirten, kleinen Antheils. Nachdem das Röhrchen wieder geöffnet war, schmolz der Inhalt bei 67°. Das Verhalten beim Erhitzen mit conc. Salzsäure ist bezüglich der Spaltungsprodukte analog dem der Schwefelverbindung, es wurde Kohlensäure, Acetonsäure und Salmiak erhalten; ebenso dasjenige gegen starke Basen, wie Barytwasser, es lässt sich als zweites Reactionsstadium der anfänglichen Schwefelverbindung bezeichnen, indem nach Substitution des Schwefels durch Sauerstoff die Umsetzung mit alkalischem Wasser zu Kohlensäure respective Bariumcarbonat und acetonsaurem Baryt unter Ammoniakentwicklung erfolgt. Die Umsetzung ist eine vollständige und findet schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade statt. Während bei Acetonylharnstoff die beiden Kohlenstoffradikale nicht getrennt werden, sondern Uramidosäuren entstehen, geschieht es hingegen leicht bei Acetonylcarbaminat, wo das bezügliche Bindeglied, der aufgestellten Constitutionsformel nach, nicht Imid, sondern ein Sauerstoffatom ist.

Verhalten gegen frisch gefälltes (gewässertes) Silberoxyd. Dasselbe löst sich in einer wässerigen Lösung von Acetonylcarbaminat, bei Mehrzusatz scheiden sich bald weisse Kryställchen aus, die sich beim Erwärmen wieder lösen. Es wurde unter Erwärmen so lange Silberoxydhydrat zugesetzt, als sich noch auflöste, dann noch ein geringer Ueberschuss, im Ganzen nicht viel mehr als 1 Ag auf 1 Molekül und hierauf etwas eingedampft. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte beim Stehen eine Verbindung aus, die vom Tageslicht nicht zersetzt wurde, nach mehrmaligem Umkrystallisiren ergab die Analyse:

$$H = 2.9;\ C = 25.96;\ Ag = 45.85,\ 45.68;$$

was für Formel $C_5 H_6 Ag NO_3$ stimmt:

$$H = 2.54;\ C = 25.43;\ Ag = 45.76.$$

Es fand demnach eine einfache Substitution von Wasserstoff durch Silber und keine Zersetzung des Carbaminats, wie mit Barytwasser, statt.

Beim Zusammenbringen conc. Lösungen des Carbaminats und salpetersauren Silbers finden sogleich krystallinische Ausscheidungen statt, bei verdünnten Lösungen erst nach längerer Zeit. Es wurde der Silbergehalt gefunden zu 24.9 und 26.0 pCt. und bei Reaction auf Salpetersäure solche nachgewiesen. Die Formel $(C_5 H_7 NO_3)_2 AgNO_3$ verlangt 25.23 pCt.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, März 1880.

133. J. Kachler: Ueber die von Hrn. Ballo aus Campher erhaltene vermeintliche Adipinsäure.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit hat Hr. Ballo in diesen Berichten (XII, 1597) angegeben, dass bei der Oxydation des Camphers mittelst Chromsäure Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, neben Essigsäure, Kohlensäure und einem nicht näher untersuchten, sauren Syrup entstehe.

Da die Adipinsäure bisher noch niemals unter den Oxydationsprodukten des Camphers aufgefunden werden konnte, selbe jedoch für die Constitution des Camphers von Wichtigkeit wäre, so schien es mir nothwendig, die diesbezüglichen Versuche des Hrn. Ballo zu wiederholen.

200 g Campher wurden mit der entsprechenden Menge Oxydationsgemisch in einer geräumigen Retorte auf dem Sandbade durch 8 Tage erhitzt, und Tag für Tag der übersublimirte Campher in die Retorte zurückgegeben. Die Einwirkung war eine sehr langsame, denn nach dem Verdünnen und Filtriren wurden 180 g Campher zurückerhalten. Die grüne Flüssigkeit enthielt viel Essigsäure und lieferte nach dem Ausschütteln mit Aether 23 g eines dicken Syrups, in welchen sich nach mehreren Wochen farblose Krystalle bildeten.

Dieselben liessen sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und lieferten gut ausgebildete, wasserhelle, trikline Krystalle, welche zerrieben und zwischen Papier gepresst, bei 164—165° C. schmelzen [1]) und sowohl ihren äusseren Eigenschaften, als ihrem Verhalten zu essigsaurem Kupfer u. s. w., sich als die von mir schon früher [2]) als Oxydationsprodukt des Camphers beschriebene Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, erwiesen.

Da ferner in der Mutterlauge durch Kochen mit Ammoniak und Chlorbarium grosse Mengen der ebenfalls von mir beschriebenen Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, nachgewiesen werden konnten, so erschien es zweckmässig, das ganze Oxydationsprodukt in der seiner Zeit [3]) angegebenen Weise aufzuarbeiten.

Es wurden auf diese Art erhalten:

1. Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, als Bariumsalz, das analysirt wurde.

	Berechnet für $C_9H_9ba_3O_5$	Gefunden
Ba	51.05	51.02.

[1]) Der von Hrn. Ballo zu 148° C. gefundene Schmelzpunkt rührt, wie ich mich überzeugen konnte, von anhängender alkoholischer Mutterlauge her.

[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. 1877; Ann. Chem. Pharm. 191, 148.

[3]) Sitzungsber. d. kais. Akad. 1877; Ann. Chem. Pharm. 191, 148.

2. Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, welche aus dem Kupfersalz abgeschieden, in ihren Eigenschaften mit den zuerst erhaltenen Krystallen vollkommen übereinstimmte.

Da die Formel der Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, sehr nahe zwei Drittel der Formel der Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, ausmacht, und daher auch die von Hrn. Ballo erhaltenen Zahlen sehr gut stimmen, so glaubte ich von einer weiteren Analyse absehen zu können.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_6$	Ballo fand		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C	49.54	49.50	49.64	49.31
H	6.42	6.79	6.72	6.84.

Zum Ueberflusse wurde jedoch das für die Hydrooxycamphoronsäure charakteristische, saure Ammonsalz, welches nur der Formel $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ entsprechen kann, dargestellt. Die wässerige Lösung der Säure wurde zum dritten Theil mit Ammoniak neutralisirt, mit den anderen zwei Drittel der Säure vermischt und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume eingedampft. Bald entstanden lange, farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystallnadeln des Ammonsalzes, welche den richtigen Schmelzpunkt (176°) und auch die richtige Zusammensetzung besassen.

	Berechnet für $C_9H_{13}(NH_4)O_6$	Gefunden
NH_4	7.66	7.32.

3. Wurden noch weitere, nicht näher bestimmbare syrupartige Säuren aufgefunden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass der Campher bei seiner Oxydation mit Chromsäure keine Adipinsäure, sondern dieselben Oxydationsprodukte liefert, wie mit Salpetersäure, nur wird durch die Chromsäure die zuerst entstehende Camphersäure vollständig in die kohlenstoffärmeren Glieder $C_9H_{12}O_5$, $C_9H_{14}O_6$ u. s. w. verwandelt. Dieselben Resultate wurden auch schon bei einer anderen Gelegenheit [1]) erhalten.

Die von Hrn. Ballo auf Grund der vermeintlichen Bildung der Adipinsäure aus Campher gleichzeitig veröffentlichen theoretischen Spekulationen entfallen hiermit von selbst.

Wien, Laboratorium des Prof. Lieben.

---

[1]) Kachler und Spitzer über das Camphen des Borneols und des Camphers. Sitzungsber. d. kais. Akad. 1879, Juli. Ann. Chem. Pharm. 200, 340.

134. L. Aronstein und J. M. A. Kramps: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf Jodessigsäureäthylester.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die leichte Zersetzlichkeit des Jodäthyls, die unter Anderem aus der schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss des Lichts stattfindenden Jodausscheidung hervorgeht, liess es als möglich erscheinen, dass dieser Körper bei höherer Temperatur auch ohne Anwendung molekularen Silbers oder Kupfers im Stande sein würde, das Jod in den jodsubstituirten Säuren durch Aethyl zu ersetzen. In der Voraussetzung, dass eine Reaction stattfinden würde nach der Gleichung:

$$CH_2J\,CO_2C_2H_5 + C_2H_5J = CH_2C_2H_5\,CO_2C_2H_5 + J$$

wurden molekulare Mengen Jodessigsäureäthylester und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden lang einer Temperatur von 230° ausgesetzt. Es hatte sich eine schwarze, feste Masse abgeschieden. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein mässiger Druck und es entwich ein brennbares Gas. Der Geruch nach Jodessigsäureester war verschwunden. Der flüssige Inhalt wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen. Zwischen 70 und 80° destillirte unverändertes Jodäthyl über. Die zurückgebliebene Flüssigkeit roch stark nach Essigsäure. Sie wurde über freiem Feuer destillirt. Im Destillat konnte die Essigsäure an den bekannten Reactionen erkannt und durch das Silbersalz sehr leicht nachgewiesen werden. Von Buttersäure oder Buttersäureäthylester war keine Spur zu entdecken.

Der feste Inhalt wurde mit Aether ausgezogen. Es blieb eine schwarze, kohlige, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse zurück Die ätherische Lösung wurde durch schwefelige Säure vom Jod befreit und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es trat eine reichliche Krystallisation von weissen Nadeln ein, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sehr leicht rein und vollkommen farblos erhalten werden konnten. Im Wasser war der Körper unlöslich. Der Schmelzpunkt wurde constant zwischen 81 und 82° gefunden. Bei 85° zersetzt sich der Stoff unter Abscheidung von Jod. Auch beim Aufbewahren am Licht und im luftleeren Raum fand leicht Zersetzung statt. Die Analyse ergab, dass er die Zusammensetzung des Aethylenjodids hatte:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_2H_4J_2$
C	9.00	— pCt.	8.51 pCt.
H	1.66	— -	1.42 -
J	—	90.17 -	90.07 .

Auch alle übrigen Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der zu 70, 73 und 75° angegeben wird, stimmen mit denen

des Aethylenjodids überein. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, kommt aber dem Aethylenjodid wirklich der oben angegebene Schmelzpunkt zu.

Um zu untersuchen, ob das erhaltene Aethylenjodid das Reactionsprodukt beider Körper oder nur das Zersetzungsprodukt eines derselben war, wurden 3 Röhren gleichzeitig auf 230° erhitzt, wovon die eine 10 g Jodessigsäureäthylester nebst 8 g Aethyljodid, die zweite allein 10 g Jodessigsäureäthylester, die dritte allein 8 g Aethyljodid enthielt. Der Inhalt aller Röhren war nach einigen Stunden stark geschwärzt. Die erste Röhre enthielt dieselben Produkte wie oben. Nur war der Druck sehr gering. Die Ausbeute an reinem Aethylenjodid betrug 3.5 g. Die zweite Röhre enthielt ausser einer Menge Kohle und freiem Jod nur Essigsäure, Jodwasserstoff, Jodäthyl und sehr geringe Spuren eines aus Aether krystallisirenden Stoffes, der, nach dem Habitus der Krystalle unter dem Mikroskop zu urtheilen, wahrscheinlich aus Aethylenjodid bestand. In der dritten Röhre war sehr starker Druck. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen. Es war brennbar, wurde durch Brom nicht absorbirt, gab kein Acetylensilber mit ammoniakalischer Silberlösung und bestand wahrscheinlich aus Aethan. Das Wasser, das zum Auffangen gedient hatte, enthielt Jodwasserstoff. Der flüssige Inhalt bestand aus Aethyljodid, das aber einen krystallisirbaren Stoff gelöst enthielt, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 81° zeigte und an allen Eigenschaften als Aethylenjodid erkannt wurde. Seine Menge betrug kaum 0.2 g.

Obschon also jeder der beiden Körper für sich beim Erhitzen auf 230° Aethylenjodid ergab, waren doch die Mengenverhältnisse des Aethylenjodids, das aus den gleichzeitig und in gleicher Weise behandelten Röhren erhalten wurde, Beweis genug, dass Aethylenjodid als ein Einwirkungsprodukt von Jodessigsäureäthylester auf Jodäthyl zu betrachten war. Möglicher Weise hatte eine Reaction stattgefunden nach der Gleichung:

$$CH_2JCO_2C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3CO_2C_2H_5 + C_2H_4J_2 ;$$

der durch sekundäre Reaktion entstehende Jodwasserstoff zerstörte den Essigsäureester wie folgt:

$$CH_3CO_2C_2H_5 + HJ = CH_3CO_2H + C_2H_5J .$$

Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollständig bestätigt.

Aethyljodid und Jodessigsäureäthylester wurden bei einer Temperatur, die 200° nicht überstieg, mehrere Tage lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Flüssigkeit war dunkler geworden, eine feste Masse hatte sich jedoch nicht abgeschieden. In der Röhre war kein Druck vorhanden. Der Inhalt hatte noch den erstickenden Geruch des Jodessigsäureesters. Aus dem Wasserbad destillirte ein grosser Theil der Flüssigkeit zwischen 70 und 80° über. Ungefähr die Hälfte des erhaltenen Destillats löste sich in Wasser. Das Ungelöste erwies sich als unverändertes Aethyljodid. Das Gelöste konnte

schon durch den Geruch als Essigsäureäthylester erkannt werden. Die Lösung wurde mit Barytwasser behandelt und destillirt. Mit dem Destillat wurde eine reichliche Jodoformreaction erhalten, während das gebildete Bariumsalz als Bariumcitrat erkannt wurde.

Die beim Destilliren aus dem Wasserbad zurückgebliebene Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol durch den Schmelzpunkt von 81° sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften mit Aethylenjodid identificirt wurden.

Die Reaktion war also in gänzlich unerwarteter Weise verlaufen. Soweit uns bekannt, ist sie auch ohne Analogie, denn die von E. Kopp (Journ. de Pharm. (3) VI, p. 110) beobachtete Bildung von Aethylenjodid aus Aethyljodid, wenn dieses durch rothglühende Röhren geleitet wird, kann wohl nicht hierhergerechnet werden. Die von uns beobachtete, schon bei 230° stattfindende theilweise Zersetzung des Aethyljodids kann man aber unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, dass sie nach der Gleichung

$$2\,C_2H_5J = C_2H_4J_2 + C_2H_6$$

verläuft, als eine analoge Reaction betrachten. Wir sind beschäftigt, durch weitere Untersuchungen auch mit andereren Jodverbindungen die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen und hoffen der Gesellschaft bald weitere Mittheilung über diesen Gegenstand machen zu können.

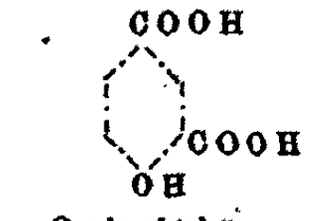
Breda, Laborat. der Königl. Milit. Akad., den 6. März 1880.

---

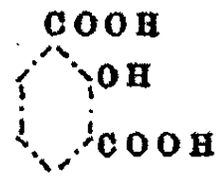
135. Karl Heine: Ueber γ-Sulfoisophtalsäure und die derselben entsprechende γ-Oxyisophtalsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

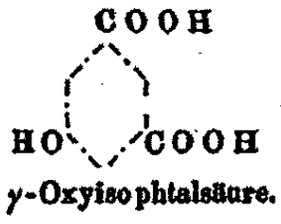
Von der Theorie werden drei isomere Oxyisophtalsäuren angezeigt, deren Constitution sich durch die folgenden drei Schemata ausdrücken lässt:



α-Oxyisophtalsäure.



β-Oxyisophtalsäure.



γ-Oxyisophtalsäure.

In der α-Oxyisophtalsäure steht das Phenolhydroxyl zu einer, in der β-Oxyisophtalsäure zu beiden Carboxylgruppen in der Orthobeziehung; beide Oxyisophtalsäuren sind also carboxylirte Salicylsäuren und in der That direct und indirect aus der Salicylsäure dargestellt worden [1]). Wenn man die Stellungen auf das Phenolhydroxyl bezieht, so ist die α-Oxyisophtalsäure als paracarboxylirte Salicylsäure, die β-Oxyisophtalsäure als orthocarboxylirte Salicylsäure zu bezeichnen.

Die α-Oxyisophtalsäure ist demnach gleichzeitig ein Derivat der Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, die β-Oxyisophtalsäure kann dagegen nur von der Salicylsäure und nicht zugleich von einer anderen Oxybenzoësäure abgeleitet werden.

Die dritte der Theorie nach mögliche Oxyisophtalsäure, die γ-Oxyisophtalsäure, steht weder zu der Salicylsäure, noch zu der Paroxybenzoësäure in einer solchen Beziehung; sie ist ein Abkömmling ausschliesslich der Metoxybenzoësäure und muss als metacarboxylirte Metoxybenzoësäure bezeichnet werden, wenn man das oben angewandte Nomenclaturprincip befolgt.

Unter den aromatischen Oxysäuren sind die Salicylsäure und ihre Derivate dadurch ausgezeichnet, dass ihre wässerigen Lösungen mit Eisenchlorid schön rothviolette oder rothe Farbenreactionen geben; die Paroxybenzoësäure und Metoxybenzoësäure, sowie die bis jetzt untersuchten Abkömmlinge derselben, welche nicht gleichzeitig von der Salicylsäure abzuleiten sind, zeigen dieses Verhalten nicht. Von der bisher unbekannten γ-Oxyisophtalsäure war daher vorauszusehen, dass sie sich namentlich durch die Eisenchlorid-Reaction von den beiden übrigen Oxyisophtalsäuren unterscheiden lassen würde.

Wenn man im Benzol nacheinander zwei Wasserstoffatome durch stark elektronegative Atomgruppen ersetzt, so entstehen vorwiegend Metasubstitutionsproducte. Eine eintretende dritte negative Atomgruppe nimmt gewöhnlich den beiden bereits vorhandenen gegenüber ebenfalls die Metastellung ein.

Es war daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass die Sulfogruppe einer aus der Isophtalsäure direct dargestellten Sulfoisophtalsäure eine derartige Stellungsbeziehung zu den in der letzteren Säure vorhandenen beiden Carboxylgruppen zeigen würde. Hr. Dr. Tiemann hat mich veranlasst, die Richtigkeit der sich aus diesen Erwägungen ergebenden Schlussfolgerungen auf experimentellem Wege zu prüfen.

---

[1]) α-Oxyisophtalsäure siehe: H. Ost, Journ. prakt. Chem. N. F. XIV, 108, XV, 301. Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1571. G. Hasse, ibid. X, 2194. β-Oxyisophtalsäure siehe: Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1562. G. Hasse, ibid. X, 2194.

γ-Sulfoisophtalsäure [1]).

$C_6H_3(SO_3H)(CO^3OH)(CO^5OH)$.

Reine Isophtalsäure wird in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterworfen. Man erhitzt das Gemisch längere Zeit gelinde, bis dasselbe in eine homogene, dunkelbraune Flüssigkeit umgewandelt ist. Diese wird in Wasser gegossen. Die nicht angegriffene Isophtalsäure scheidet sich dabei als voluminöser, schwer zu filtrirender Niederschlag ab. Das Filtrat wird mit Witherit neutralisirt. Die vom ausgeschiedenen Bariumsulfat getrennte Lösung enthält das Bariumsalz der gebildeten Sulfoisophtalsäure. Man zersetzt dasselbe vorsichtig mit Schwefelsäure, filtrirt und kocht das Filtrat mit reinem Bleicarbonat, wodurch ein in heissem Wasser unschwer lösliches Bleisalz der Sulfoisophtalsäure entsteht. Aus der noch heissen Lösung desselben wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, nahezu farblose Flüssigkeit enthält die freie Sulfoisophtalsäure und kleine Mengen von aus dem Witherit herstammendem Calciumsulfat. Man dampft auf ein geringes Volum ein und fügt Alkohol hinzu, wodurch das noch vorhandene schwefelsaure Calcium vollständig ausgefällt wird. Aus der davon getrennten Lösung verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade; es bleibt dabei die γ-Sulfoisophtalsäure als ein schwerflüssiger Syrup zurück, welcher keine Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Wenn man denselben von Neuem in Alkohol auflöst und alkoholische Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzufügt, so scheidet sich alsbald das dreibasische Kaliumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure zunächst als amorpher, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag ab. Aus der davon abfiltrirten Lösung können durch Eindampfen noch weitere Mengen desselben Salzes allerdings in weniger reinem Zustande gewonnen werden.

Das dreibasische Kaliumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und daher durch Umkrystallisiren nur schwierig vollständig zu reinigen. Leichter gelingt dies mit dem primären Kaliumsalz derselben Säure, welches in schönen, langen Nadeln erhalten wird, wenn man das tertiäre Salz in heisser Salzsäure auflöst und die Lösung erkalten lässt.

Das primäre Salz ist in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich dagegen leicht in heissem und weit schwieriger in kaltem Wasser.

Die aus wässeriger Lösung anschiessenden, weissen Krystall-

---

[1]) Die Verbindung ist als γ-Sulfoisophtalsäure bezeichnet worden, um sie von den Sulfoisophtalsäuren zu unterscheiden, welche durch Oxydation der beiden Metaxylolsulfosäuren erhalten werden können.

nadeln enthalten 3 Mol. Krystallwasser, so dass die Zusammensetzung der Verbindung durch die folgende Formel:

$$C_6 H_3 (SO_3^1 Ka) (CO^3OH) (CO^5OH) + 3\,aq$$

wiedergegeben werden muss.

Das Salz verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser; das dritte Molekül Krystallwasser wird erst beim Erhitzen auf 120° ausgetrieben. Das von Krystallwasser befreite Salz erleidet keine weitere Veränderung, wenn man die Temperatur schliesslich bis auf 150° steigert. Krystallwasserbestimmung bei 120°:

	Berechnet für	Gefunden
3 aq	15.99 pCt.	16.00 pCt.

Zu den folgenden Versuchen habe ich bei 150° getrocknete Proben der Verbindung angewandt.

Elementaranalyse der von Krystallwasser befreiten Substanz:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_8	96	33.80	33.95	—	—
H_5	5	1.76	1.96	—	—
S	32	11.27	—	10.95	—
Ka	39	13.74	—	—	13.57
O_7	112	39.43	—	—	—
	284	100.00.			

Durch Auflösen abgewogener Mengen des im Vorstehenden beschriebenen primären Kaliumsalzes in bestimmten Volumen titrirter Kalilauge und Abdampfen wurden das secundäre und tertiäre Kaliumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure dargestellt. Das secundäre Salz krystallisirt in gut ausgebildeten, länglichen Prismen; das tertiäre Salz in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Bei der Kaliumbestimmung in dem bei 120° getrockneten tertiären Kaliumsalz wurde das folgende Resultat erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Ka	32.5 pCt.	32.7 pCt.

Unlösliche Salze der γ-Sulfoisophtalsäure habe ich bis jetzt nicht aufgefunden; als ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz hebe ich das in Nadeln krystallisirende tertiäre Bleisalz hervor.

Durch Schmelzen von γ-sulfoisophtalsaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium wurde eine Säure erhalten, welche die Eigenschaften der Trimesinsäure zeigt.

γ-Oxyisophtalsäure,

$$C_6 H_3 (O^1H) (CO^3OH) (CO^5OH).$$

Wenn man das schön krystallisirende primäre Kaliumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure mit dem Zehnfachen seines Gewichts an Kalium-

hydrat 5—6 Minuten schmilzt, die Schmelze in Wasser auflöst und die Lösung mit Salzsäure ansäuert, so scheidet sich beim Erkalten eine in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende Verbindung aus. Es ist dies die gesuchte γ-Oxyisophtalsäure.

Dieselbe löst sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Im reinen Zustande schmilzt sie bei 284—285° und beginnt bei dieser Temperatur zu sublimiren. Bei vorsichtigem Erhitzen konnten grössere Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, sublimirt werden. Das Sublimat bestand aus glänzenden, breiten Nadeln, welche genau den soeben angeführten Schmelzpunkt zeigten.

Wässerige Lösungen der reinen Verbindung werden durch Eisenchlorid schwach gelb, aber durchaus nicht roth oder rothviolett gefärbt.

Die γ-Oxyisophtalsäure krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bereits bei 100° ausgetrieben werden. Die Formel der lufttrockenen Verbindung ist demnach die folgende:

$$C_6 H_3(\overset{1}{O}H)(CO\overset{3}{O}H)(CO\overset{5}{O}H) + 2\,aq.$$

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
für 2 aq	16.51 pCt.	16.78 pCt.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	52.75	52.38	52.81
H_6	6	3.30	3.47	3.55
O_5	80	43.95	—	—
	182	100.00.		

Die γ-Oxyisophtalsäure bildet, wie die α- und β-Oxyisophtalsäure drei Reihen von Salzen. Die secundären Salze der Erdalkalimetalle und schweren Metalle werden gewonnen, wenn man nicht zu verdünnte Lösungen des secundären, neutral reagirenden Ammoniaksalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen versetzt.

Das auf diese Weise dargestellte secundäre Silbersalz, $C_8 H_4 Ag_2 O_5$, wird als ein krystallinischer, selbst in heissem Wasser unlöslicher, weisser Niederschlag erhalten. Die Silberbestimmung in demselben lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Ag	54.55 pCt.	54.75 pCt.

Das primäre Silbersalz, welches durch Versetzen einer heissen, wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt wurde, krystallisirt in langen, feinen Nadeln.

In genau mit Ammoniak neutralisirten, nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen der Säure bringt Calciumchlorid keinen Nieder-

schlag hervor; erst auf Zusatz von Ammoniak und beim Erwärmen trübt sich die Lösung, indem sich das tertiäre Calciumsalz ausscheidet.

Fügt man Bariumchlorid zu der erwärmten neutralen Lösung, so entsteht nicht sofort eine Fällung; beim Erkalten aber scheidet sich ein weisses Salz ab, welches in auf beiden Seiten zugespitzten Nadeln krystallisirt. In der, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung der Säure bewirkt Bariumchlorid sofort eine Fällung, welche sich rasch beim Erwärmen absetzt.

Bleinitrat erzeugt in der neutralen heissen Lösung sofort einen weissen Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop als aus kurzen, häufig unter einem Winkel von 60° gekreuzten Prismen bestehend erwies.

Magnesiumsulfat veranlasst in der neutralen Lösung keinen Niederschlag; in der mit Ammoniumchlorid und überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung wird durch dieses Reagens erst nach längerer Zeit eine gelinde Trübung hervorgerufen.

Die secundären Methyl- und Aethylaether der γ-Oxyisophtalsäure habe ich durch Auflösen der Säure in den betreffenden Alkoholen, Sättigen der Lösungen mit Salzsäuregas, und Fällen mit Wasser etc. dargestellt.

Beide secundäre Aether lösen sich schwierig in Natriumcarbonat, leicht selbst in kalter Kalilauge und werden aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Der γ-Oxyisophtalsäurediäthyläther ($C_6 H_3 (OH) COOC_2 H_5 COOC_2H_5$), krystallisirt in monoklinen Prismen und schmilzt bei 103°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	60.50	60.01
H_{14}	14	5.88	5.89
O_5	80	33.62	—
	238	100.00.	

Der γ-Oxyisophtalsäuredimethyläther krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 159—160°.

Wenn man bei der Darstellung der γ-Oxyisophtalsäure aus dem reinen primären Kaliumsalz der γ-Sulfoisophtalsäure längere Zeit mit Kaliumhydrat schmilzt, oder wenn man reine γ-Oxyisophtalsäure von Neuem in schmelzendem Kaliumhydrat auflöst und einige Zeit erhitzt, so wird beim Ansäuren der in Wasser aufgelösten Schmelze ein Säuregemisch erhalten, welches mit Eisenchlorid genau dieselbe Reaction, wie die α-Oxyisophtalsäure giebt. Die unveränderte γ-Oxyisophtalsäure lässt sich dem Gemisch durch Behandeln desselben mit wenig heissem Wasser entziehen; es bleibt dabei ein selbst in heissem Wasser schwer löslicher Rückstand, welcher die Eisenchlorid-Reaction im verstärkten Grade zeigt, über 300° schmilzt und auch in den übrigen Eigenschaften vielfach mit der α-Oxyisophtalsäure übereinstimmt.

Soweit Schmelzbarkeit, Löslichkeit in Wasser und Verhalten gegen Eisenchlorid in Betracht kommen, ist die Oxyterephtalsäure der α-Oxyisophtalsäure sehr ähnlich. Beide Säuren sind in dem früher erläuterten Sinne als Derivate der Salicylsäure aufzufassen.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass unter den angegebenen Bedingungen eine Umwandlung der γ-Oxyisophtalsäure in eine der soeben angeführten beiden Oxyphtalsäuren stattfindet. Dieselbe verdient vielleicht einige Beachtung, weil bis jetzt Verschiebungen von Carboxylgruppen aromatischer Oxysäuren aus der Metastellung zum Phenolhydroxyl in die Orthostellung nicht beobachtet worden sind. Ich werde versuchen, diese Umlagerung weiter völlig klar zu stellen.

Die γ-Oxyisophtalsäure muss nach der im Anfang dieses Aufsatzes mitgetheilten Formel zusammengesetzt angenommen werden, weil die ebenfalls mitgetheilte Constitution der der Theorie nach ausserdem noch möglichen beiden isomeren Oxyisophtalsäuren durch genaue Versuche bereits festgestellt ist, und mithin für die γ-Oxyisophtalsäure nur noch die dritte Constitutionsformel übrig bleibt. Mit dieser Auffassung steht die erwähnte Bildung von Trimesinsäure aus der mit der γ-Oxyisophtalsäure correspondirenden γ-Sulfoisophtalsäure im Einklang.

Die drei isomeren Oxyisophtalsäuren unterscheiden sich voneinander besonders durch die folgenden Eigenschaften:

1) Die α-Oxyisophtalsäure schmilzt über 300°, die β-Oxyisophtalsäure lufttrocken bei 239°, und nach dem Trocknen im Wasserbade bei 243—244°, die γ-Oxyisophtalsäure bei 284—285°.

2) Die α-Oxyisophtalsäure löst sich schwierig selbst in heissem Wasser, die β- und die γ-Oxyisophtalsäure werden von diesem Lösungsmittel weit leichter aufgenommen.

3) Wässerige Lösungen der β-Oxyisophtalsäure fluoresciren schön blauviolett, wässerige Lösungen der α- und γ-Oxyisophtalsäure zeigen dieses Verhalten nicht.

4) Wässerige Lösungen der α- und β-Oxyisophtalsäure werden durch Eisenchlorid roth, resp. rothviolett gefärbt; die γ-Oxyisophtalsäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

5) Die α-Oxyisophtalsäure giebt ein leicht lösliches, die β-Oxyisophtalsäure eine nahezu unlösliches und die γ-Oxyisophtalsäure ein schwer lösliches neutrales Bariumsalz.

6) Die α-Oxyisophtalsäure krystallisirt ohne, die β-Oxyisophtalsäure mit 1 Mol. und die γ-Oxyisophtalsäure mit 2 Mol. Krystallwasser.

7) Der Diaethyläther der α-Oxyisophtalsäure schmilzt bei 52°, der der γ-Oxyisophtalsäure bei 103°. Der Diaethyläther der β-Oxyisophtalsäure ist bis jetzt nicht dargestellt worden.

136. Julius Thomsen: Bildungswärme des Ammoniaks, der Oxyde und Säuren des Stickstoffs und der Nitrate.

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Aus Hrn. Berthelot's Untersuchungen (Compt. rendus 89, 877) geht hervor, dass die Reaction von Chlor auf Ammoniak nicht in der Art verläuft, wie gewöhnlich angenommen, indem das entwickelte Volumen Stickgas nicht dem Gewichte des absorbirten Chlors entspricht. Da diese Reaction bis jetzt als Grundlage für die Bestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks benutzt worden ist, wird der erhaltene Werth ungenau. Hr. Berthelot bestimmte deshalb die Verbrennungswärme des Ammoniaks und berechnete aus dieser die Bildungswärme desselben. Da der erhaltene Werth stark von dem früheren abweicht, hielt ich es für nothwendig, die Versuche zu wiederholen, um völlige Sicherheit über diesen Punkt zu erlangen. In den von mir durchgeführten Verbrennungsversuchen, deren Einzelheiten bald erscheinen werden, wurden im Ganzen 34.35 g Wasser durch Verbrennung von Ammoniak erzeugt; das verbrannte Volumen Ammoniak war demnach etwa 28 l. Aus meinen Versuchen folgt, dass **die Verbrennungswärme für 1 Mol. NH_3 90650° beträgt.** Hr. Berthelot hatte den Werth 91300° gefunden, etwa 0.7 pCt. höher als ich. Da die Bildungswärme des Wassers nach meinen Messungen 68360° beträgt, wird **die Bildungswärme des Ammoniaks**

$$(N, H_3) = {}^3/_2 \cdot 68360^c - 90650^c = 11890^c.$$

Für Ammoniak sind demnach folgende Werthe zu benutzen:

$$(N, H_3) = 11890^c$$
$$(NH_3, Aq) = 8440$$
$$(N, H_3, Aq) = 20330.$$

Da die Bildungswärme des Ammoniaks benutzt wird, wenn aus der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits die Bildungswärme des Stickoxyds berechnet werden soll, hat demnach eine Aenderung in der angenommenen Bildungswärme des Ammoniaks einen Einfluss auf die berechneten Werthe für die Wärmetönungen bei der Bildung der Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Wenn der oben genannte Werth für die Bildungswärme des Ammoniaks als Grundlage für die Rechnung benutzt wird, erhält man folgende Werthe:

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N_2, O)	− 18320°	Gasförmige Produkte.
(N_2, O_2)	− 43150	
(N_2, O_4)	− 4010	
(N_2, O_2, Aq)	− 6820	Wässerige Lösungen.
(N_2, O_4, Aq)	+ 11500	
(N_2, O_5, Aq)	+ 29820	

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Die in meiner Mittheilung in diesen Berichten XII, 2064 gegebenen Tafeln 1 und 2 sind demnach durch die beiden folgenden zu ersetzen; dagegen hat die geänderte Bildungswärme des Ammoniaks keinen Einfluss auf die Zahlen der Tafel 3.

Tafel I. Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Stickstoffoxydul	(N_2, O)	− 18320^c	
	(N, NO)	+ 3255	
	$(N_2O, 2H_2O)$	− 30260	Produkt: NH_4, NO_3.
Stickoxyd	(N, O)	− 21575	
	(N_2O, O)	− 24830	Produkt: $2NO$.
Salpetrige Säure	(N_2, O_3, Aq)	− 6820	
	(N_2O_3, O, Aq)	− 36330	Aus Stickoxyd gebildet.
	(N, O_2, H, Aq)	+ 30770	
	(NO, O, H, Aq)	+ 52345	Aus Stickoxyd gebildet.
	$(N_2, 2H_2O)$	− 71770	Produkt: NH_4, NO_3.
Stickstoffdioxyd	(N, O_2)	− 2005	Produkt dampfförmig.
	(NO, O)	+ 19570	Aus Stickoxyd gebildet.
	(NO_2, Aq)	− 7755	Absorptionswärme.
Salpetersäure	(N_2, O_5, Aq)	+ 29820	
	(N_2O, O_4, Aq)	+ 48140	Bildung von N_2O_5 in wässeriger Lösung aus N_2, N_2O, N_2O_3 und N_2O_4.
	(N_2O_3, O_2, Aq)	+ 72970	
	(N_2O_4, O, Aq)	+ 33830	
	(N, O_3, H)	+ 41510	
	(NO, O_2, H)	+ 63085	Bildung des Hydrats NO_3H aus N, NO und NO_2.
	(NO_2, O, H)	+ 43515	
	(N_2O_4, O, H_2O)	+ 18670	
	(NO_3H, Aq)	+ 7580	Lösungswärme d. Hydrats.
	(N, O_3, H, Aq)	+ 49090	
	(NO, O_2, H, Aq)	+ 70665	Bildung des Hydrats NO_3H in wässeriger Lösung aus N, NO, NO_2 und NO_2HAq.
	(NO_2, O, H, Aq)	+ 51095	
	(NO_2HAq, O)	+ 18320	

Tafel II. Wasserfreie salpetersaure Salze.

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
	(K, N, O_3)	119480°	
	(Na, N, O_3)	111250	
	(Li, N, O_3)	111620	
	(Tl, N, O_3)	58150	
	(Ag, N, O_3)	28740	Bildung wasserfreien Nitrats aus den Elementen.
	(Ba, N_2, O_6)	225740	
	(Sr, N_2, O_6)	219850	
	(Ca, N_2, O_6)	203230	
	(Pb, N_2, O_6)	105500	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1880.

---

137. J. M. Eder: Ueber die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kaliumferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen [1]).

[Der k. Akad. zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 15. Januar 1880.]
(Eingegangen am 11. März 1880.)

Das Ferrooxalat ist in trockenem wie in feuchtem Zustande sehr luftbeständig und hat eine sehr geringe reducirende Wirkung. Die Lösung des Ferrooxalates in Kaliumoxalat, sowie das feste Kaliumferrooxalat nimmt begierig Sauerstoff auf und geht in Kaliumferridoxalat über. Die reducirende Kraft einer Lösung des Kaliumferrooxalates ist trotz ihrer etwaigen, mehr oder weniger stark saueren Reaktion eine ausserordentliche; sie ist unvergleichlich grösser als die des Eisenvitriols oder eines anderen unorganischen Ferrosalzes und hierin dem Ferroformiat, -acetat, -lactat, -salicylat u. a. weit überlegen. Ihre Wirkung ist jener einer alkalischen Ferrohydrat-, oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder kalischen Pyrogalluslösung ähnlich.

Die durch das Kaliumferrooxalat bewirkten Reduktionen sind um so interessanter, als andere derartige weitgehende Desoxydationen meistens nur durch alkalische Lösungen bewirkt werden. Mit diesem Salze aber treten sie nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei sauerer Reaktion ein [2]).

---

[1]) Siehe auch Dingl. polyt. Journ. 235, S. 376.

[2]) Sobald man zu der Lösung des Kaliumferrooxalates zu viel Säure hinzufügt, scheidet sich körniges Ferrooxalat als gelber Niederschlag aus, weil Kaliumbioxalat nur ein geringes Lösungsvermögen für Ferrooxalat besitzt.

Die Lösung des Kaliumferrooxalates stelle ich durch Kochen von Ferrooxalat mit einer 10- bis 30procentigen Lösung von Kaliumoxalat her, oder, was noch viel einfacher ist, durch Vermischen einer concentrirten Eisenvitriollösung mit soviel einer concentrirten Kaliumoxalatlösung, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit auflöst.

Diese Lösung bewirkt folgende Reactionen:

1. Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid und Silbernitrat werden vollständig zu Metall reducirt. Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber (auf welche Eisenvitriol ohne Wirkung ist) werden langsam, mit der Zeit aber und namentlich beim Erwärmen vollständig zu Silber reducirt; vorhergehendes Aussetzen dieser Verbindungen an das Licht bewirkt eine raschere Reduktion derselben [1]). Noch mehr beschleunigt Wärme den Process.

2. Kupferacetat oder Kaliumkupferoxalat wird sehr langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Kaliumferrooxalat zu Oxydul, ja selbst zu Metall reducirt.

3. Quecksilberchlorid damit erwärmt, scheidet metallisches Quecksilber aus.

4. Berlinerblau wird bei gewöhnlicher Temperatur in Ferrocyaneisenkalium, d. i. das sogenannte „weisse Kaliumeisencyanür", das sich beim Vermischen von Eisenvitriol mit Ferrocyankalium bildet, verwandelt. Die Entfärbung des frisch gefällten Berlinerblaues durch Kaliumferrooxalat tritt momentan ein. Diese Umwandlung des Berlinerblaus in „Weiss" ist neu und kann zu einer neuen Darstellungsweise dieser Verbindung führen.

5. Turnbullblau wird ebenfalls durch Kaliumferrooxalat zu diesem weissen „Ferrocyaneisenkalium" reducirt. Sehr schön kann man diesen Process beobachten, wenn man zu einer concentrirten Ferrooxalatlösung Ferridcyankalium hinzufügt. Es bildet sich hierbei kein blauer, sondern der erwähnte, weisse Niederschlag [2]).

---

[1]) Das belichtete Bromsilber wird in wenigen Augenblicken durch Kaliumferrooxalat zu Metall reducirt, das vom Lichte nicht afficirte bei geeigneter Behandlung erst nach einer oder mehreren Stunden. Demzufolge wird dieses Salz zur Entwicklung von latenten Lichtbildern auf Bromsilber benützt. Ueber die Verwendung und Eigenthümlichkeiten des Ferrooxalatentwicklers bei photographischen Processen habe ich in der „Photogr. Correspondenz" 1879, Bd. 16, S. 223 sehr ausführlich berichtet.

[2]) Durch diese Reaktion erkläre ich auch folgenden merkwürdigen photochemischen Process: Ein mit überschüssigem Kaliumferridoxalat (dem smaragdgrünen oxalsauren Eisenoxydkali) und Ferrocyankalium erzeugter, blauer Niederschlag von Turnbullblau wird im Lichte unter dem Einflusse des überschüssigen Ferridsalzes allmählig weiss, im Dunklen aber, besonders beim Schütteln mit Luft, wieder blau; im Lichte tritt wieder Entfärbung ein u. s. f. Offenbar wird im Lichte das Kaliumferridoxalat zu Kaliumferrooxalat reducirt und dieses entfärbt das Berliner- oder Turnbullblau; das im Lichte sekundär entstandene, weisse Ferrocyaneisenkalium wird aber bekanntlich an der Luft wieder allmählig blau. Ich erhielt nach diesem Princip auf Papier directe positive Lichtbilder, konnte sie aber nicht fixiren.

6. Indigoblau wird durch Kaliumferrooxalat zu Indigoweiss reducirt; noch leichter werden Lösungen von Indigoblauschwefelsäure unter Bildung von Indigoweiss entfärbt. Dies ist das erste Beispiel einer raschen und vollständigen Reduktion des Indigoblaus durch ein sauer reagirendes Ferrosalz. — Pikrinsäure wird in der Wärme durch dasselbe ebenfalls rasch reducirt.

Diese Beispiele zeigen, dass das Kaliumferrooxalat ganz eigenartige Reaktionen bewirkt und viele Reduktionsprocesse nur durch diese Verbindung oder unter anderen Modalitäten als durch andere ähnliche Körper eingeleitet und durchgeführt werden können, weshalb es auch zu anderweitigen Versuchen ins Auge gefasst werden soll.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Hrn. Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Januar 1880.

---

138. J. M. Eder: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul bei Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker.

[Vorgelegt der k. Akad. der Wissenschaften zu Wien am 15. Januar 1880.]
(Eingegangen am 11. März 1880.)

Alle bekannten Methoden zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd sind theils unausführbar, theils sehr mangelhaft, sobald organische Substanzen zugegen sind. Titrirungen mit Hypermanganat und mit Zinnchlorür sind nicht ausführbar, weil etwa vorhandene organische Säuren in Mitleidenschaft gezogen werden; Bariumcarbonat fällt bei der Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure etc. kein Eisenoxyd und eben so verhält es sich mit anderen ähnlichen Methoden. Die Rose'sche Methode (Fällung mit Natriumgoldchlorid) führt wohl in vielen Fällen zum Ziele, wenn sie auch langwierig ist; in dem speciellen Falle der Anwesenheit von Oxalsäure gibt sie viel zu hohe Resultate. Meine Bestrebungen, eine bessere Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Ferrosalzen neben Ferridsalzen zu finden, führten mich zu dem unten beschriebenen Verfahren.

Bei meiner Bestimmungsmethode ging ich von der Beobachtung aus, dass Kaliumferrooxalat in wenigen Augenblicken aus Silbernitratlösungen alles Silber metallisch ausfällt und umgekehrt eine Lösung des Kaliumferroxalates durch überschüssiges Silbernitrat vollständig zu dem Ferridsalze oxydirt wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Silber. Den Verlauf dieses Processes studirte ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Mayer, von

welchem auch ein Theil der unten mitgetheilten Beleganalysen berührt.

Wird ein von freier Mineralsäure durch Neutralisation ziemlich befreites[1]), unorganisches oder organisches Eisenoxydulsalz mit überschüssigem neutralen Kaliumoxalat versetzt, so geht es in Kaliumferroxalat über, welches ein sehr energisches Reduktionsmittel ist. Dieses Ferrosalz zersetzt sich mit überschüssigem Silbernitrat oder Silberoxalat glatt nach der Gleichung

$$2FeO + Ag_2O = Fe_2O_3 + 2Ag.$$

Es entspricht demnach Ein Atom Silber Einem Molekül Eisenoxydul, oder

a) 1 g Ag = 0.6666 FeO oder = 0.5185 Fe (als Oxydul vorhanden),
b) 1 g AgCl = 0.5017 FeO oder = 0.3902 Fe (als Oxydul vorhanden).

Dem ausgeschiedenen metallischen Silber sind Silberoxalat oder sonstige unlösliche Silberverbindungen beigemengt, von welchen es durch den Zusatz von überschüssigem Ammoniak befreit werden kann; dieses löst die fremden Silberverbindungen auf und lässt das Metall (eventuell mit Eisenoxyd verunreinigt) zurück. Durch die alkalische Reaktion wird ausserdem noch die Reaktion zwischen Eisenoxydul und dem Silbersalz in den letzten Spuren mit Sicherheit zu Ende geführt. In dem eisenhaltigen, gewaschenen Silberniederschlag kann das Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure mit Leichtigkeit bestimmt werden.

Mitunter kommt es vor (z. B. bei der Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure), dass das metallische Silber sich nicht gut absetzt und durch das Filter geht; beim Versuche, den Niederschlag auszuwaschen, geht dann eine tintenartige Flüssigkeit durch die Poren des Filters. In diesem Falle ist es unmöglich, die Bestimmung durchzuführen, wenn nicht der folgende Kunstgriff angewendet wird. Zu der schon mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit wird etwas Chlorammoniumlösung hinzugefügt, wodurch sich das reducirte Silber zusammenballt und leicht auf dem Filter gesammelt und gewaschen werden kann, wenn man dem Waschwasser etwas Chlorammonium und Ammoniak zusetzt.

Enthält die zu untersuchende Eisenlösung eine hinlängliche Menge von Weinsäure, so scheidet die successive mit Kaliumoxalat, Silbernitrat und Ammoniak versetzte Lösung reines, metallisches Silber aus, welchem nur minimale, kaum wägbare Spuren von Eisenoxyd beigemengt sind. In diesem Falle braucht man den Niederschlag nur ab-

[1]) Bei der Anwesenheit von viel freier Säure, selbst Essigsäure oder Oxalsäure, scheidet sich aus dem Kaliumferrooxalat ein Niederschlag von Ferrooxalat aus; dieses wirkt nicht mehr so stark reducirend, wie das Doppelsalz und man läuft Gefahr, dass die Reaktion unvollständig verläuft. Eine alkalische Reaktion soll vermieden werden; wenn sie auch nicht viel schadet, so ist sie doch störend, weil sich (vor dem Zusatz von Silbernitrat) Eisenoxydul abscheiden kann.

zufiltriren und das gewaschene Silber direct als Metall zu wägen, ohne es zuvor in Chlorsilber überzuführen.

Durch diese Modification gestaltet sich die Methode bedeutend einfacher. Die zu analysirende, nicht stark sauere Lösung wird mit reichlich überschüssigem, neutralen Kaliumoxalat, ferner mit Silbernitratlösung versetzt und einige Minuten sich selbst überlassen; dann wird eine hinlängliche Menge Weinsäure (um die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak zu verhindern) und schliesslich überschüssiges Ammoniak hinzugefügt. Etwas Salmiak befördert das Zusammenballen des feinzertheilten Niederschlages, welcher (wie oben beschrieben) mit salmiak- und ammonhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der Menge des metallischen Silbers berechnet man die Menge des Eisenoxyduls; zur völligen Sicherheit kann das metallische Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure in Chlorsilber übergeführt und als solches gewogen werden.

Ich erwähne ausdrücklich, dass die mit Silbernitrat vermischte Lösung von organischen Eisenverbindungen im starken Lichte zerlegt wird. Trotzdem ist die beschriebene Methode nicht lichtscheu. Die photochemische Zersetzung des Silberoxalates, welches Salz sich hauptsächlich bildet, ist im zerstreuten Tageslicht sehr gering, ebenso die der ammoniakalischen Silberverbindungen. Viele der unten angeführten Analysen wurden ohne besondere Vorsichtsmassregeln am Tageslicht vorgenommen, ohne dass andere Resultate erhalten wurden, als bei dem Arbeiten bei Lichtausschluss. Immerhin soll man sich vor hellem Lichte in Acht nehmen und auch bei der Filtration das Licht durch Ueberkleben des Trichters mit schwarzem Papier und Bedecken desselben schwächen.

Die Methode ist auch bei Anwesenheit von Chloriden durchführbar. Wenn diese zugegen sind geschieht die Reduction des Silbersalzes (Chlorsilbers) erst nach dem Zusatze von Ammoniak vollständig; es ist in diesem Falle besser, so viel Silbernitrat zuzusetzen, dass sich ein reichlicher Ueberschuss davon vorfindet.

Nur bei sehr genauen Analysen mag die Vornahme der Operation in einer Kohlensäureatmosphäre nöthig sein. Wir halten diese Vorsicht für überflüssig, wenn man nach dem Versetzen der Eisenoxydullösung mit Kaliumoxalat sofort Silbernitrat zusetzt, damit das Kaliumferrooxalat an der Luft sich nicht oxydiren kann. Die Wechselwirkung zwischen dem Kaliumferrooxalat und dem Silbernitrat geht so rasch vor sich, dass der Sauerstoff der Luft inzwischen keine Oxydation bewirkt[1]).

[1]) Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung des metallischen Eisens oder Eisendoppelsalzes zu den Belegeanalysen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde. Bei der Fällung etc. wurde an freier Luft gearbeitet.

Es ist bemerkenswerth, dass auch eine Lösung von Ferrosulfat nach dem Versetzen mit Silbernitrat und Aetzammoniak eine gleichwerthige Menge von Silber fällt, welche nach dem Abfiltriren und Umwandeln in Chlorsilber nach der obigen Gleichung eine Berechnung des Eisenoxyduls gestattet. Jedoch scheint diese Reaction weniger glatt und nicht so vollständig zu verlaufen, als wenn Kaliumoxalat zugegen war und dadurch Kaliumferrooxalat gebildet wurde.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode liegen darin, dass die den zu untersuchenden Eisenverbindungen beigemengten, organischen Substanzen weder für sich, noch mit Ammoniak aus Silbersalzen in der Kälte metallisches Silber reduciren dürfen, wenn die Resultate der Analyse genau sein sollen.

Die hier mitgetheilten Analysen zeigen die Genauigkeit der Methode, sobald das Eisenoxydul neben Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Rohrzucker oder Gemengen dieser Substanzen vorhanden ist, gleichgiltig ob Eisenoxyd oder Chloride zugegen sind oder nicht.

I. Ferrosalz bei Gegenwart von Oxalsäure:

a) Eisen 0.1560 g; Chlorsilber 0.3982 g; gefunden 0.1535 g Eisen. Verlust 0.0007 g.

b) Eisen 0.1134 g; Chlorsilber 0.2875 g; gefunden 0.1122 g Eisen. Verlust 0.0012 g.

II. Ferrosalz mit der 5- bis 6fachen Menge Eisenchlorid vermischt bei Gegenwart von Oxalsäure:

Eisen 0.0946 g; Chlorsilber 0.2375 g; gefunden 0.0927 g Eisen. Verlust 0.0019 g.

III. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure:

a) Ferroammoniumsulfat (Eisendoppelsalz) 0.4566 entsprechend 0.0652 Eisen; Silber 0.1230; gefunden 0.0637 Eisen. Verlust 0.0015.

b) Eisen 0.1346; Silber 0.2584; gefunden 0.1340 Eisen. Verlust 0.0006.

IV. Ferrosalz bei Gegenwart von Citronensäure:

Eisen 0.1606; Chlorsilber 0.4102; gefunden 0.1601 Eisen. Verlust 0.0005.

V. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure und Citronensäure:

Eisendoppelsalz 0.4567 entsprechend 0.0653 Eisen; Silber 0.1236; gefunden 0.0641 Eisen. Verlust 0.0012.

VI. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure und Rohrzucker.

Eisendoppelsalz 0.4659 entsprechend 0.0665 Eisen; Silber 0.1290; gefunden 0.0668 Eisen. Das in Chlorsilber übergeführte Silber wog 0.1705, welches 0.0664 Eisen entspricht. Verlust 0.0001.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beschriebene Methode befriedigende und genaue Resultate giebt.

Die Versuche, das erwähnte Princip auf die Bestimmung von Uranoxydul neben Uranoxyd anzuwenden, führten vorläufig zu negativen Resultaten.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Januar 1880.

---

139. O. Wallach u. Ad. Liebmann: Ueber die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Dass die Säureamidchloride mit organischen Basen leicht Amidine liefern, ist früher ausführlich erörtert worden, ebenso dass die Imidchloride, Cl---RC=NR', bei der Behandlung mit Wasser nicht die den Säureamiden isomeren Verbindungen OH---RC=NR' geben, sondern unter gleichzeitiger Molekularumlagerung Säureamide, O=RC---NHR', zurückbilden. Lässt man statt Wasser wasserfreie Alkohole auf die betreffenden Chloride einwirken, so ist eine derartige Umlagerung nicht wohl wahrscheinlich, vielmehr ist zu erwarten, dass sich in diesem Fall nach der allgemeinen Gleichung:

$$Cl---RC=NR' + HOR'' = OR''---RC=NR' + HCl,$$

die den Säureamiden Isomeren bilden, Körper also, die den Imidoäthern der HH. Pinner und Klein[1]) entsprechend wären. Ein solcher Verlauf der Reaktion würde in so fern Interesse bieten, als damit ein Mittel geboten wäre, gerade diejenigen Isoamide darzustellen, welche nach der schönen Methode von Pinner und Klein (Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Nitrile) nicht gewinnbar sind. Nach letzterer Methode kann man nämlich nur Körper der Formel OR---RC=NH erzeugen, während die Wechselwirkung von Alkoholen und Imidchloriden vorzugsweise auch Körper, welche die Gruppe NR enthalten, hervorbringen würde.

Da die Chloride des Oxamethan besonders leicht darstellbar sind, veranlasste uns das, unsere diesbezüglichen Versuche mit diesen zu beginnen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1889.

Frisch dargestelltes, gereinigtes Oxamethanchlorid,

$$COOC_2H_5 \cdots CCl_2NH_2,$$

wurde mit der äquivalenten Menge Benzylalkohol in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben übergossen. Das Chlorid löst sich im Alkohol und dann erfolgt plötzlich eine äusserst heftige, von Salzsäureentwicklung begleitete Reaktion, die schliesslich durch schwaches Erwärmen ganz zu Ende geführt wurde. Im Kolbeninhalt befand sich eine klare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Die entstandene Krystallmasse zeigte sich durchtränkt von Benzylchlorid; sie wurde abgesaugt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in langen, weissen, geruchlosen, bei 134 — 135° schmelzenden Nadeln erhalten.

Die Analysen führten zu der Formel $C_9H_9NO_3$. — Indem wir der Erfahrung Rechnung trugen, dass $COOC_2H_5 \cdots CCl_2NH_2$ schon beim schwächsten Erwärmen sich in $COOC_2H_5 \cdots CClNH$ verwandelt, hatten wir eine Umsetzung in folgendem Sinne erwartet:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CClNH \end{matrix} + C_6H_5CH_2OH = HCl + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ C(OCH_2C_6H_5) \\ \| \\ NH. \end{matrix}$$

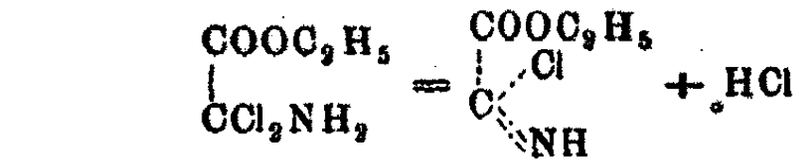
Letztere Formel besitzt aber die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_3$ und es war also bei der Reaktion der Bestandtheil C_2H_4 mehr eliminirt als wir angenommen hatten. Es hielt nicht schwer, den Verbleib desselben zu ermitteln. Die bei der Reaktion entweichenden Gase wurden alsbald von uns nicht als reine Salzsäure, sondern als ein Gemisch von Salzsäure und Chloräthyl erkannt.

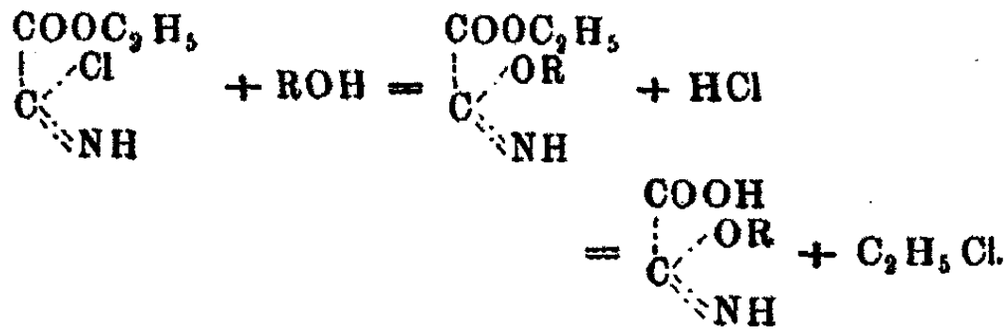
Entsprechende Resultate ergaben sich, als wir Benzylalkohol mit anderen Alkoholen vertauschten. Die Reaktion verlief in allen Fällen ähnlich.

Wir erhielten mit Isobutylalkohol, C_4H_9OH, statt des erwarteten Imidoäthers, $C_8H_{13}NO_3$, wasserhelle, bei 89—90° schmelzende Krystalle der Zusammensetzung $C_6H_9NO_3$. Mit Gährungsamylalkohol entstanden unter besonders heftiger Reaktion bei 92—93° schmelzende Krystalle einer Verbindung $C_7H_{13}NO_3$. Wasserfreies Phenol lieferte, statt $C_{10}H_{11}NO_3$, schöne, bei 132° schmelzende Nadeln der Formel $C_8H_7NO_3$.

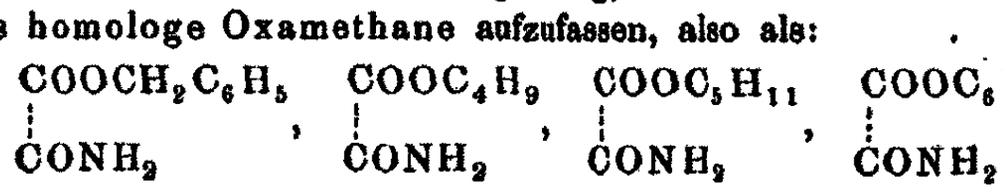
Immer spaltete sich Chloräthyl bei der Reaktion ab.

Die Frage ist nun, welche Struktur die neu entstandenen Körper besitzen. Der Reaktionsverlauf zwischen Oxamethanchlorid und Alkoholen unter Chloräthylabspaltung könnte folgendermaassen gedacht werden:





Setzt man in diese letztere Formel statt R die Reste Benzyl, Isobutyl, Amyl, Phenyl ein, so hat man allerdings Körper von der empirischen Zusammensetzung der gewonnenen. Indess gegen einen solchen Verlauf der Reaktion spricht die Natur der entstandenen Verbindungen selbst, welche keine Säureeigenschaften zeigen. So bleibt denn kaum eine andere Deutung übrig, als die neuen Verbindungen als homologe Oxamethane aufzufassen, also als:



Damit stimmen auch die allgemeinen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen. Um indess die Richtigkeit dieser Auffassung zu controlliren, liessen wir einerseits ganz wasserfreien Aethylalkohol auf Oxamethanchlorid einwirken: dabei entstand lediglich wieder Oxamethan. Andererseits schritten wir zur Synthese eines der fraglichen Oxamethane.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Oxalsäure in Isobutylalkohol wurde der bei 222—224° siedende, von Cahours schon beschriebene Oxalsäureisobutyläther dargestellt und letzterer in der Kälte mit 1 Mol. Ammoniak verseift. Es entstand eine bei 89—90° schmelzende Verbindung, welche mit der oben beschriebenen, aus Isobutylalkohol und Oxamethanchlorid gewonnenen in den Eigenschaften auch sonst übereinstimmte, so dass beide als identisch betrachtet werden dürfen.

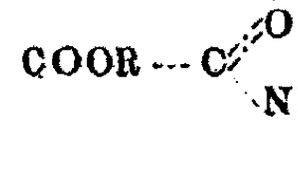
Somit wäre gezeigt, dass durch Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Oxamethanchlorid die Oxaminsäureäther der angewandten Alkohole entstehen können. Es erübrigt nur, den Mechanismus der stattgefundenen Reaktion zu betrachten.

Man wird zunächst an eine directe Verdrängung der Gruppe OC_2H_5 im Oxamethan durch höhere Alkoholgruppen denken. Eine solche scheint aber schwer stattzufinden, wenigstens konnten wir durch tagelanges Kochen von Oxamethan mit Phenol sie nicht bewerkstelligen. Von den verschiedenen, sonst möglichen Erklärungsweisen

für die Reaktion hat die grösste Wahrscheinlichkeit wohl die, dass der Process so verläuft wie oben angenommen wurde, dass sich aber aus der Verbindung



und aus dieser durch Atomverschiebung



bildet.

Als allgemeine Bemerkung möge hinzugefügt werden, dass die oben beschriebenen Reaktionen (auch wenn man, wie selbstverständlich, sehr sorgsam jede Feuchtigkeit dabei ausschliesst) meist sehr mangelhafte Ausbeute geben, was z. Th. dem Umstand zuzuschreiben ist, dass bei den Umsetzungen Erwärmung schwer so weit vermieden werden kann, dass nicht ein Theil des Oxamethanchlorids in Cyankohlensäureäther übergeht, ehe es der Einwirkung des Alkohols begegnet.

Um die Wechselwirkung zwischen alkoholartigen Körpern und Säureimidchloriden an einem Beispiel zu studiren, welches weniger Complicationen zulässt, haben wir ferner Phenol auf Benzanilidimidchlorid reagiren lassen.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle dieser Verbindungen tritt keine besonders heftige Reaktion ein; die Masse färbt sich braun, dann smaragdgrün, und es bleibt nach dem Erkalten eine grüne, syrupöse Substanz zurück. Ueberlässt man diese einige Tage an der Luft sich selbst, so wird sie fest, nimmt eine braungelbe Farbe und Phenolgeruch an. Der nun vorhandene, feste Körper schmilzt oberhalb 260° und ist in Aether, Chloroform, Benzol so gut wie unlöslich. Mit Alkohol und dann mit Aether und Chloroform ausgewaschen, hinterbleibt eine hellgelbe, einheitlich aussehende Masse, deren Analyse im Mittel zu Werthen führte, die den für die Verbindung

$$NC_6H_5 = C_6H_5C\cdots NHC_6H_5.HCl$$

(salzsaures Benzenyldiphenylamidin) geforderten nahe liegen.

Thatsächlich konnte das freie Amidin aus derselben auch durch Alkali abgeschieden und durch seinen Schmelzpunkt, 144.5°, sowohl, wie durch die Analyse seines Platinsalzes identificirt werden.

Es fand sich weiter, dass in den Alkoholäther, mit dem das Amidinsalz ausgewaschen worden war, verschiedene andere Verbindungen übergegangen waren. Nach dem Verdampfen der flüchtigen Lösungsmittel konnte dem Rückstand durch Wasser salzsaures Anilin, durch Natronlauge Phenol entzogen werden. Ungelöst von diesen Agentien blieb ein angenehm riechender, fester Körper. Der-

selbe wurde aus alkoholischem Aether umkrystallisirt und so in prachtvoll ausgebildeten, monosymmetrischen Prismen erhalten, welche bei 68—69° schmelzen und durch die Analyse als Benzoësäurephenyläther erkannt wurden. Zum Ueberfluss wurde das Präparat mit einem synthetisch aus Benzoylchlorid und Phenol dargestellten verglichen und identisch gefunden.

Aus dem Reaktionsprodukt zwischen Phenol und Benzanilidchlorid waren somit vier Körper isolirt: salzsaures Benzenyldiphenylamidin, salzsaures Anilin, Phenol, Benzoësäurephenyläther. Da der ursprünglich entstandene Körper aber, wenn auch nicht ohne Weiteres zur Analyse tauglich, so doch dem Anschein nach eine einheitliche Substanz war, so ist anzunehmen, dass jene vier Verbindungen als Spaltungsprodukte einer anderen angesehen werden müssen. Wirklich hatte sich eine Veränderung der ursprünglich vorhandenen Masse unter dem Einfluss feuchter Luft und des Alkohols auch beobachten lassen. Um diese Einflüsse zu eliminiren, wurde bei einer neuen Darstellung es mit besonderer Sorgfalt vermieden, den bei der Reaktion unmittelbar gebildeten Körper feucht werden zu lassen. Zu dem Zweck wurde die frisch bereitete, grüne, syrupöse Verbindung mit ganz absolutem Aether übergossen und in wohl verschlossenem Gefäss sich selbst überlassen. Dabei verwandelte sie sich nach einigen Tagen in eine gelbliche Masse. Nachdem diese ein homogenes Aussehen angenommen hatte, wurde der (nur wenig Phenol und Benzanilid enthaltende) Aether abgegossen, die Masse nach dem Zerschlagen des Gefässes auf einen porösen Teller von ungebranntem Porzellan schnell ausgebreitet, über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Eine Analyse ergab: C = 74.01 pCt.; H = 5.11 pCt.; N = 4.8 pCt.; Cl = 10.96 pCt. Die Verbindung

$$OC_6H_5 - C_6H_5C = NC_6H_5 . HCl$$

würde verlangen: C = 73.7 pCt.; H = 5.13 pCt.; N = 4.52 pCt.; Cl = 11.47 pCt.

Diese Zahlen stimmen ausreichend überein, um es sehr wahrscheinlich zu machen, dass in erster Linie bei der Einwirkung von Phenol auf Benzanilidchlorid ein Imidoäther entsteht, der aber durch feuchte Luft und Lösungsmittel sich schnell zersetzt.

Letztere Thatsache konnte an dem analysirten Produkt nun auch wieder beobachtet werden; um noch bessere Anhalte für dieselbe zu gewinnen, wurde folgender Versuch angestellt.

13 g des aus 9 g Benzanilidchlorid und 4 g Phenol frisch dargestellten Produkts wurden direct mit Wasser gekocht. Nach Entfernung des entstandenen Phenols in geeigneter Weise resultirten 4.5 g Amidinchlorhydrat und 4 g Benzoësäurephenyläther. Namentlich die Menge des letzteren entspricht einer Umsetzung in folgendem Sinne:

$$OC_6H_5\cdots C_6H_5C{=}NC_6H_5,\ HCl + H_2O = C_6H_5CO_2C_6H_5 + C_6H_5NH_2\,.\,HCl,$$

$$OC_6H_5\cdots C_6H_5C{=}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2\,.\,HCl = NHC_6H_5\cdots C_6H_5C{=}NC_6H_5,\ HCl + C_6H_5OH.$$

Dass die Umsetzung des Anilinsalzes in Amidinsalz nicht immer vollständig sein wird, andererseits dass das Amidin selbst leicht wird Anilin abspalten können, liegt auf der Hand.

140. O. Wallach und G. Stricker: Ueber Oxaläthylin und Chloroxalallylin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die letzten Notizen über Choroxaläthylin, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxamid entstehende Base $C_6H_9ClN_2$, hat der Eine von uns mit Fr. Oppenheim veröffentlicht[1]). Es wurden damals die Bromsubstitutions- und -additionsprodukte derselben beschrieben und das durch Einwirkung von Natrium auf die Base entstehende Dioxaläthylin, $C_{12}H_{18}N_4$.

Uns haben nun seit längerer Zeit vorzugsweise Versuche beschäftigt, welche dahin zielten, das Chlor des $C_6H_9ClN_2$ durch Wasserstoff zu ersetzen, d. h. zum Oxaläthylin $C_6H_{10}N_2$ zu gelangen.

Auf die ungemein feste Bindung des Chloratoms im Chloroxaläthylin ist früher schon hingewiesen worden. Es zeigt sich, dass wochenlange Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung der Base kaum Spuren von Chlor zu eliminiren vermag. Eben so wenig gelangten wir zum Ziel als wir die Verbindung mit metallischem Magnesium und metallischem Aluminium bei Gegenwart von Alkohol behandelten, als wir aber metallisches Natrium in eine alkoholische Lösung derselben eintrugen, konnten wir zum ersten Mal constatiren, dass unsere Ansicht erreicht sei: während der in diesem Fall heftig erfolgenden Wasserstoffentwicklung, scheidet sich in grossen Mengen Natriumchlorid aus. Die Reaktion führt aber nicht schnell und in einem Schritt zur vollständigen Entchlorung, vielmehr scheint die Chlorentziehung in Flüssigkeiten, die sehr stark alkalisch geworden sind, nur langsam von statten zu gehen, man muss daher das Gemenge chlorfreier und chlorhaltiger Base dem alkalischen Reaktionsprodukt in geeigneter Weise entziehen, es nochmals mit Natrium behandeln u. s. w. — Bequemer und schneller gelangten wir zum Ziel als wir

[1]) Diese Berichte X, 1193.

Jodphosphonium oder auch nur amorphen Phosphor auf jodwasserstoffsaures Chloroxaläthylin reagiren liessen.[1])

Jodwasserstoffsaures Chloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2 . HJ + H_2O$, ist eine in ganz prachvollen, zollgrossen, durchsichtigen, dicken Prismen anschiessendes Salz. Im Wasserbad erhitzt, schmilzt es erst in seinem Krystallwasser und verliert dasselbe dann vollkommen. Das wasserfreie Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen, schwach braun gefärbten, hygroskopischen Masse. Nachdem diese Verbindung in zugeschmolzenen Röhren mit den genannten Agentien behandelt war, wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Chloroforms die rückbleibende Flüssigkeit rectificirt. Es ging reichliche Ausbeute an einer öligen, hochsiedenden Base über, welche in vieler Hinsicht so grosse Aehnlichkeit mit Chloroxaläthylin hatte, dass man geneigt sein konnte sie für dies Produkt zu halten, indess die Analyse ergab u. a.:

C = 65.17 pCt.; H = 9.05 pCt.; N = 25.26 pCt.,

während $C_6H_{10}N_2$ verlangt:

C = 65.45 pCt.; H = 9.09 pCt.; N = 25.45 pCt.

somit lag vor das

Oxaläthylin, $C_6H_{10}N_2$, eine dicke, ölige, ganz wasserhelle Flüssigkeit von stark narkotischem Geruch, welche völlig constant bei 212—213° siedet, also nur um 4° niedriger als ihr Chlorsubstitutionsprodukt $C_6H_9ClN_2$. — Das Oxaläthylin ist leichter als Wasser; spec. Gew. etwa = 0.9820, mit der Mohr'schen Wage bestimmt. (spec. Gew. des $C_6H_9ClN_2$ = 1.142°); mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ($C_6H_9ClN_2$ ziemlich schwer löslich in Wasser); die wässerige Lösung hat stark basische Eigenschaften und fällt Metallsalze u. a.: Mercuronitrat: grau; Mercurichlorid: weiss; Mercuricyanid: weiss, schön krystallinisch; Kupfersulfat: blau, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Base; Kobaltnitrat: schön violett; Ferrichlorid: braun; u. s. w.

Auffallen muss es, dass diese starke Base, welche zwei Atome Stickstoff enthält, unter gewöhnlichen Bedingungen jedenfalls nur einsäurig ist.

Das Chlorhydrat hat die Formel $C_6H_{10}N_2 . HCl$, und ist im trocknen Zustand zerfliesslich, schmelzbar (erstarrt nach dem Schmelzen zu einer schönen, krystallinischen Masse), sublimirbar. (Berechnet: 24.23 pCt. Cl; Gefunden: 24.29 pCt. Cl.)

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, ist rothgelb, löslich in heissem Wasser und daraus gut krystallisirbar. Seine

[1]) Beiläufig sei bemerkt, dass diese Versuche begonnen wurden, ehe wir von den die Entchlorung des Chlorchinolins betreffenden Arbeiten des Hrn. Baeyer Kenntniss hatten.

Zusammensetzung wurde durch die analytische Bestimmung aller Bestandtheile festgestellt.

Das Silbersalz, $(C_6H_{10}N_2)_2NO_3Ag$, fällt beim directen Vermischen wässeriger Lösungen der Base mit Silbernitrat schön krystallinisch aus; es ist löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in weissen Nadeln. (Gef. Ag = 27.43 pCt., Berech. 27.69 pCt.)

Das Nitrat krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln, ist aber sehr zerfliesslich. Zerfliesslich ist auch das jodwasserstoffsaure Salz, sehr löslich das Golddoppelsalz.

Besonders schön krystallisirt das Doppelsalz der salzsauren Base mit Cadmiumchlorid. Die Verbindung ist luftbeständig und der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Chlorzinkverbindung ähnlich.

Gelegentlich unserer sonstigen Studien über Chloroxaläthylin haben wir eine Beobachtung gemacht, die wir auch schon jetzt mittheilen möchten. Während das Chloroxaläthylin mit Petroleumäther in jedem Verhältniss mischbar ist, tritt gleichzeitig mit jenem ab und zu eine Base auf, welche in Petroleumäther ganz unlöslich ist. Wir sind dieser Beobachtung nachgegangen und haben gefunden, dass von dieser unlöslichen Base regelmässig kleine Mengen gebildet werden, wenn man Chloroxaläthylin über festem Aetzkali destillirt und zwar befindet sie sich in den letzten Antheilen, die bei der Destillation übergehen. In das Platinsalz verwandelt, gab sie für Platin Zahlen, welche mit den für Chloroxaläthylinplatinsalz verlangten genau stimmten, und als eine grössere Menge in das Chlorhydrat verwandelt und die Base mit Alkali wieder in Freiheit gesetzt war, ergab sich, dass das Produkt sich nun wieder vollkommen in Petroleumäther löste, danach scheint es beinah, als habe man es hier mit einer anderen Modification des Chloroxaläthylins zu thun, doch wird eine (nicht grade leichte) Beschaffung grösserer Mengen nöthig sein, um definitiv darüber entscheiden zu können. — In der Reihe der Oxalbasen haben die Glieder mit dichterer Kohlenstoffverbindung und längerer Kohlenstoffkette ein besonders grosses Interesse. Wir versuchten daher die Darstellung einer Allylverbindung.

Allylamin wirkt energisch auf Oxaläther ein und es entsteht in Form schöner weisser, in heissem Wasser löslicher Krystallblättchen das Diallyloxamid. Die Verbindung schmilzt bei 154° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°. Sie reagirt nicht so leicht mit Chlorphosphor wie die gesättigten Oxamide, namentlich die Salzsäureabspaltung, welche vom Imidchlorid zur Base führt, tritt nicht freiwillig ein, sondern verlangt eine ziemlich beträchtliche Erhöhung der Temperatur. Es mag das mit eine Veranlassung sein zur Bildung der störenden Harzmassen, die bei der Reaction entstehen. Die Base

wurde wie gewöhnlich durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Salzlösung mit Chloroform gewonnen. Der Versuch, sie durch directe Destillation von den beigemengten, starken Verunreinigungen zu befreien, erwies sich als unausführbahr, da die Base beim Erhitzen ganz plötzlich sich in eine pechartige Masse zersetzt.

Wir haben uns deshalb vorläufig damit begnügt, das Platinsalz der Base zu bereiten (was beiläufig auch nicht ohne weiteres rein zu erhalten ist), und durch dessen Analyse die Existenz des Chloroxalallylins, $C_6H_9ClN_2$, erwiesen, dessen Entchlorungsprodukt, $C_6H_{10}N_2$, wie man leicht sieht, seiner empirischen Fomel nach ein Homologes des Nicotins ist.

Schliesslich möchten wir bemerken, dass das Diallyloxamid, in Chloroform gelöst und mit der entsprechenden Menge Brom versetzt, in ein Tetrabromid,

$$\begin{matrix} CONHCH_2CHBrCH_2Br \\ | \\ CONHCH_2CHBrCH_2Br \end{matrix}$$

übergeführt werden kann. Diese Verbindung ist weiss, unlöslich in Chloroform und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, lässt sich aber aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Oberhalb 220° zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen. Auch mit Chlorphosphor gelang es uns nicht, sie ohne Zersetzung in Reaction zu bringen.

---

141. O. Wallach und Ernst Schulze: Ueber Basen der Oxalsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die Versuche, welche wir bisher ausgeführt haben und in Begriff sind weiter fortzusetzen, erstrecken sich vorzugsweise darauf, die Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte der Basen der Oxalsäurereihe zu studiren. Besonders beabsichtigen wir dabei die höheren, bis jetzt noch unbekannten Glieder der Reihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und da diese wegen der Schwierigkeit das nöthige Ausgangsmaterial zu beschaffen, voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so theilen wir die bisher gewonnenen Resultate vorläufig mit.

Chloroxaläthylin. Wird diese Base mit etwa 10 Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so beginnt sie sich bei etwa 220° zu zersetzen, alles Chlor entweicht als Salzsäure und, ohne dass Verkohlung eintritt, scheint das Molekül $C_6H_9ClN_2$ vollkommene Spaltung zu erleiden. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Monoäthyloxamid und eine bei 111—112° schmelzende, schon bei der

Temperatur des Wasserbades sublimirende, noch nicht näher untersuchte Säure.

Mit Chlorzink giebt Chloroxaläthylin ein ungemein lösliches Doppelsalz der Formel $[C_6H_9ClN_2.HCl]_2\,ZnCl_2$. Dieses Salz wurde, mit dem mehrfachen seines Gewichts an Aetzkalk gemengt, der trocknen Destillation unterworfen. Bei der Destillation entwichen reichliche Mengen von Ammoniak und in Wasser unlösliche, brennbare Gase. Das übergegangene, flüssige Destillat roch nach Ammoniak und Pyridinbasen. Es enthielt noch unverändertes Chloroxaläthylin und eine Verbindung, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Kienspahn intensiv roth färbte. Man wird daraus das Entstehen von Pyrrol aus dem Chloroxaläthylin folgern dürfen, es sei denn, dass eine neue Base entstanden ist, welche jene so charakteristische Eigenschaft des Pyrrols theilt. Versuche in grösserem Maassstabe werden darüber sichere Auskunft geben.

Oxaläthylin. Diese Base verbindet sich mit explosionsartiger Heftigkeit mit Jodmethyl, so dass man bei Verarbeitung einiger Mengen beide Substanzen vor dem Vermischen mit Aether oder Alkohol verdünnen muss. Das entstehende Additionsprodukt hat die Formel $C_6H_{10}N_2.CH_3J$ und bildet schöne, weisse Krystalle, welche zerfliesslich und auch in Alkohol sehr löslich sind. Das Produkt zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es aus seiner wässrigen Lösung selbst durch verdünnte Natronlauge als eigenthümlich basisch riechendes, in Salzsäure sehr leicht lösliches Oel gefällt wird, und dann schwer wieder erstarrt. Dies Verhalten machte uns im ersten Augenblicke glauben, dass wir es mit dem jodwasserstoffsauren Salz einer neuen, methylirten Base zu thun hätten, es war jedoch leicht nachzuweisen, dass jenes durch Alkali abgeschiedene Oel durch Silbernitrat fällbares Jod enthielt und nach einiger Zeit wieder zu dem ursprünglichen Produkt erstarrte: mithin ist das Oxaläthylin, wie das Chloroxaläthylin, eine tertiäre Base. Mit einem Molekül Jod vereinigt sich das $C_6H_{10}N_2.CH_3J$ zu einem in dunklen, schön grün schillernden Nadeln krystallisirenden Polyjodid.

Brom wird vom Oxaläthylin mit grosser Energie absorbirt, sei es, dass man das Halogen der ätherischen oder wässrigen Lösung der freien Base, sei es, dass man es der wässrigen Lösung der Salze bietet. Fügt man in eine Lösung des Sulfats nach und nach 1 Molekül Brom, so verschwindet das letztere sofort und aus der Lösung scheidet sich gleichzeitig ein röthlich gefärbtes Oel aus. Durch Schütteln dieses Produkts mit Alkalien erhält man eine in Wasser unlösliche, gebromte Base.

Mit Chlorzink vereinigt sich das Oxaläthylinchlorhydrat zu der Doppelverbindung $[C_6H_{10}N_2.HCl]_2\,ZnCl_2$, es sind das wasserfreie, bei 159—160° schmelzende, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige

Prismen von einer Krystallisationsfähigkeit und Schönheit der Ausbildung, wie es bei organischen Substanzen zur Seltenheit gehört. Ein Vorversuch deutet darauf hin, dass die Zersetzung dieser Verbindung beim Erhitzen mit Aetzkalk ähnlich verläuft wie bei der gechlorten Base.

Chloroxalpropylin, $C_8H_{13}ClN_2$. Diese Base wurde ganz wie das entsprechende Aethylin aus Diproxyloxamid (Schmelzp. 162°) dargestellt. Die freie Base ist schwer löslich in Wasser, riecht sehr narkotisch und siedet bei 235° (uncorr.). Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, das Platinsalz, $[C_8H_{13}ClN_2.HCl]_2PtCl_4$, in derben, gelben Krystallen.

Chloroxalamylin, $C_{11}H_{21}ClN_2$, aus Biisoamyloxamid (Schmelzpunkt 128—129°) ist eine zwischen 265—270° siedende Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig; das gut krystallisirende, salzsaure Salz ist weniger löslich, als das der niederen Homologen.

Je mehr der Kohlenstoffgehalt der gechlorten Oxalbasen wächst, einer desto höheren Temperatur bedarf es, um ihre Bildung aus den zugehörigen Imidchloriden zu vollziehen.

---

142. O. Wallach und Iwan Kamenski: Ueber die Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Es ist nunmehr in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide Basen entstehen können, es lässt sich aber bis jetzt nicht mit Bestimmtheit angeben, welche Bedingungen erforderlich sind, damit eine Basenbildung überhaupt stattfindet, welche Verhältnisse diese Bildung besonders begünstigen und wie die Bildung erfolgt. Durch das Folgende beabsichtigen wir einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu liefern.

Wir haben für unsere Versuche zunächst eine möglichst einfache, einbasische Säure gewählt, die Essigsäure.

Acetäthylamid, $CH_3CONHC_2H_5$, giebt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, wie durch frühere Versuche dargethan worden ist[1]), eine Base $C_8H_{15}ClN_2$, welche beim Freimachen aus ihren Salzen in das Amidin $C_6H_{14}N_2$ und Essigsäure zerfällt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 108.

Trichloracetäthylamid, $CCl_3 CONHC_2 H_5$. Wir haben diese Verbindung aus Trichloressigäther und Aethylamin bereitet. Sie krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln, welche bei 74° schmelzen und bei 229—230° unter Braunfärbung sieden.

Behandelt man die Verbindung mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, so tritt erst beim Erwärmen eine Reaktion ein. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche beim Destilliren zunächst Phosphoroxychlorid abgiebt, in der Hauptmenge aber zwischen 170—200° übergeht. Dieser Antheil erstarrte in einer Kältemischung nicht und regenerirte, mit Wasser zusammengebracht, Trichloracetäthylamid.

Die Analyse ergab, dass das Produkt wesentlich aus dem Imidchlorid $CCl_3 CClNC_2 H_5$ bestand, dem etwas Phosphoroxychlorid beigemengt oder auch chemisch verbunden war.

Eine Base war auf diesem Wege aus dem Trichloracetäthylamid nicht zu erhalten.

Dichloracetäthylamid, $CCl_2 HCONHC_2 H_5$, wie die entsprechende Trichlorverbindung dargestellt, ist gleichfalls ein schön krystallisirender Körper von ähnlichen Eigenschaften, er schmilzt bei 57°, siedet bei 225—227°, ist unlöslich in Wasser. Auch auf ihn wirkt Phosphorpentachlorid erst bei schwachem Erwärmen ein. Die dabei entstandene Flüssigkeit[1]) konnte durch Rektification in verschiedene Theile zerlegt werden. Die zwischen 140—150° siedende Fraktion gab Zahlen, welche mit den von der Verbindung $CCl_2 HCCl_2 N\langle^{C_2 H_5}_{POCl_2}$ verlangten zusammenfallen. Der zwischen 161—164° siedende Antheil erwies sich als reines Imidchlorid $CCl_2 HCClNC_2 H_5$. Auch in diesem Fall wurde keine Spur einer Base gebildet.

Acetanilid, $CH_3 CONHC_6 H_5$, lieferte, wie frühere Versuche schon zeigten, mit Phosphorpentachlorid die chlorhaltige Base $C_{16} H_{15} ClN_2$, welche beim Erhitzen für sich, wie sehr wahrscheinlich gemacht wurde, in eine andere, $C_{16} H_{14} N_2$, übergeht.[2])

Trichloracetanilid, $CCl_3 CONHC_6 H_5$, giebt mit Phosphorpentachlorid unter den bekannten Bedingungen behandelt, eine krystallisirende, bei 80—81° schmelzende Substanz, deren durch Silbernitrat direct fällbarer Chlorgehalt (13.45 pCt.) zum Gesammtchlorgehalt (39.01 pCt.) in dem auffallenden Verhältniss von 1 : 3 steht (während man mindestens 1 : 4 erwarten sollte). Wir haben dieselbe nicht näher unter-

---

[1]) Beiläufig bemerkt, lieferte diese Flüssigkeit mit Anilin in ätherischer Lösung behandelt, eine in heissem Wasser schwer lösliche, chlor- und phosphorfreie, in Nadeln krystallisirende, zwischen 115—116° schmelzende Verbindung, die in Natronlauge unter Zersetzung löslich war.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 184, 106.

sucht, weil uns im Augenblick nur die Thatsache interessirte, dass die entstandene Verbindung keine basischen Eigenschaften besass.

Monochloracetanilid, $CClH_2 CONHC_6 H_5$, reagirte mit Chlorphosphor schon in der Kälte. Es entwich Salzsäure und entstand eine braune, beim Erkalten erstarrende Masse. Aus dieser konnte durch Ausziehen mit Alkohol ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper erhalten werden, der sich wie das salzsaure Salz einer Base verhielt und ein Platinsalz lieferte, dessen Platingehalt auf eine Verbindung, $[C_{16} H_{12} Cl_2 N_2 . HCl]_2 PtCl_4$, hinwies (gefunden 19.44 pCt. und 20.22 pCt., berechnet 19.77 pCt. Pt.) Eine Salzsäure- und Gesammtchlor-Bestimmung im ursprünglichen Produkt bestätigte diese Formel.[1])

Damit ist die Möglichkeit einer Basenbildung aus Monochloracetanilid erwiesen.

Acetmethylanilid, $CH_3 CON(CH_3) C_6 H_5$, wirkt beim Erwärmen energisch auf Chlorphosphor ein. Es entweicht viel Salzsäure und hinterbleibt eine braune, nicht erstarrende Flüssigkeit, welche neben Phosphoroxychlorid das salzsaure Salz einer Base enthält, die nach dem Freimachen mittelst Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann und, wieder in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid ein amorphes, in kaltem Wasser kaum lösliches, mit warmem Wasser leicht zersetzliches Platinsalz liefert. Beim Trocknen über Schwefelsäure hat dieses Salz (für welches wir so wenig wie für die freie Base bisher ein geeignetes Reinigungsverfahren finden konnten) die Eigenschaft zu einer dunkelbraunen, durchscheinenden Masse zusammenzusintern. Die Analyse desselben ergab:

C 42.57, 42.72 pCt.; H 4.07; N 5.80; Cl 22.89, 23.05, 22.89;
Pt 20.50, 20.25, 20.38.

Dass nun das Acétmethylanilid ganz besonders zur Basenbildung neigt, geht daraus hervor, dass dasselbe mit Phosphorsäureanhydrid, selbst nur schwach erwärmt, eine Base liefert, während dieses Reagens in anderen Fällen, substituirten Säureamiden gegenüber, fast nie zur Wasserentziehung tauglich ist.

Wir theilen die vorstehende Versuchsreihe, obgleich ihre Resultate noch nicht abgerundet sind, jetzt schon mit, weil daraus ersichtlich ist, welcher Methode wir uns bedienen, um die oben aufgeworfene

---

[1]) Bei wiederholten Versuchen, den Körper in grösseren Mengen darzustellen, erhielten wir aus Gründen, die uns noch nicht klar sind (vermuthlich spielt aber die bei der Reaction eingehaltene Temperatur eine Rolle), ganz andere Produkte. Da das Arbeiten mit ganz trockenem, fein gepulvertem und darum sehr verstäubendem Monochloracetanilid, wie wir es zu unseren Versuchen bedurften, der ätzenden Eigenschaften desselben wegen, höchst peinlich ist, standen wir einstweilen von weiteren Experimenten ab, da durch das oben Mitgetheilte unser eigentlicher Zweck als erreicht betrachtet werden muss.

Frage zu lösen: unter welchen Bedingungen und in welcher Art bilden sich aus Säureamiden mit Chlorphosphor Basen?

Wir ersetzen beispielsweise in einer einbasischen Säure mit kurzer Kohlenstoffkette zunächst die im Kohlenwasserstoffrest der Säure stehenden Wasserstoffatome durch solche Elemente, welche mit Chlor nicht als Salzsäure eliminirt werden können und es zeigt sich, dass die Basenbildung sofort aufhört, wenn *ceteris paribus* diese Wasserstoffatome zum grösseren Theil durch Chloratome vertreten werden. [Ob dasselbe der Fall ist, wenn der Wasserstoff durch schwer angreifbare Kohlenwasserstoffradikale ersetzt wird, werden wir an besonderen Beispielen erproben.] In zweiter Linie modificiren wir dann den primären Aminrest im Säureamid und finden, dass eine Basenbildung eintritt, gleichgiltig, ob dieser Rest der aromatischen oder Fettreihe angehört. Ersetzen wir nun weiter das im primären Säureamid am Stickstoff stehende Wasserstoffatom durch einfache Radicale, so wird die Basenbildung keinenfalls unterdrückt.

Diese Thatsachen machen bereits die Richtigkeit folgender Folgerung wahrscheinlich: Wird aus einem substituirten Amid einbasischer Säuren mit kurzer Kohlenstoffkette mittelst Phosphorpentachlorid eine Base gebildet, so treten dabei zwei Moleküle des Amids und zwar in der Weise in Reaktion, dass Wasserstoff aus dem der Säure angehörigen Kohlenwasserstoffradikal entlehnt wird, um Salzsäure zu bilden. Dieser Schluss findet denn auch in früher beobachteten und mitgetheilten Thatsachen seine Bestätigung und stützt die Auffassung, welche für die Constitution einiger Basen aus einbasischen Säuren früher gegeben worden ist.[1])

Die oben angeführten Versuche bilden selbstverständlich nur eine kleinere Episode aus einer längeren Versuchsreihe, die wir vorhaben, und für welche das Material zum Theil schon herbeigeschafft ist. Es wird nämlich für die einbasischen Säuren weiter zu prüfen sein, ob die erörterten Verhältnisse sich nicht ändern, wenn die Kohlenstoffkette, sei es im Säure- oder Amidradikal, eine sehr lange wird, wenn sie doppelte Bindungen enthält, oder wenn ihr eine ganz bestimmte Struktur zukommt.

Parallel mit den Versuchen über einbasische Säuren liefen solche über zweibasische, gesättigte sowohl wie ungesättigte, fette wie aromatische. Da die substituirten Amide mehrbasischer Säuren unseren Erfahrungen nach oft nicht schwer zu bereiten, die ersten Schritte unserer Reaktion aber ausreichend festgestellt sind, so be-

---

[1]) Vergl. l. c., S. 97.

dienten wir uns für die betreffenden Umsetzungen hier häufiger der Aminsalze der Säuren, von der, wie die Thatsachen zeigen, richtigen Voraussetzung ausgehend, dass Phosphorpentachlorid in erster Linie aus diesen Amide bildet. Wir theilen diesbezüglich heute nur einen Versuch mit, der uns ein ganz besonderes Interesse zu haben scheint.

Ueber eine Base der Camphersäurereihe.

Verschiedene Gründe machten uns Versuche mit der Camphersäure erwünscht. Camphersaures Aethylamin, kleine, gelbweisse, aus verdünntem Alkohol krystallisirbare Nädelchen, deren Zusammensetzung durch die Analyse als $C_{10}H_{16}O_4(NH_2C_2H_5)_2$ festgestellt worden war, wurden mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid behandelt. Schon in der Kälte findet eine äusserst heftige Reaction statt und es entsteht unter massenhafter Salzsäureentwickelung eine klare, hellgelbe Flüssigkeit. Erwärmt man diese zum Sieden, so entweicht nochmals Salzsäure und die Flüssigkeit wird undurchsichtig und tief braun. Man destillirt das Phosphoroxychlorid nun ab. Es hinterbleibt eine harzige Masse, die mit Wasser ausgezogen und genau so behandelt wird, wie es mehrfach für die Oxalbasen angegeben wurde. Man erhält so in sehr reicher Ausbeute eine Base, welche schon bei der ersten Destillation fast vollständig zwischen 280—286° übergeht. Erst mit Pottasche, dann mit metallischem Natrium getrocknet, schliesslich in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt, stellt die Base eine constant zwischen 284—286° siedende Flüssigkeit von dick-öliger Consistenz dar, die einen tonisch-bittern Geschmack besitzt, in concentrirtem Zustande sehr wenig, in verdünntem aber deutlich narkotisch riecht, mit leuchtender Flamme brennt und ein spec. Gewicht von 1.01 bei 20° hat. Ihre chemischen Eigenschaften charakterisiren sie als sehr starke Base; fast unlöslich in Wasser, löst sie etwas Wasser auf und diese Lösung bläut nicht nur Lacknuspapier, sondern fällt aus Kupfer- und Eisensalzen die Metalle als Oxyde aus. Mit Silbernitrat giebt sie eine zersetzliche, krystallinische Verbindung, mit Jodmethyl ein in Nadeln krystallisirendes, zerfliessliches Additionsprodukt; Brom wird von ihr auch leicht addirt.

Das salzsaure Salz bildet eine farblose, blättrig-krystallinische, hygroskopische Masse, aus ihm gewinnt man ein Platinsalz, das aus verdünntem Alkohol in ausgezeichneten, spiessigen Prismen krystallisirt werden kann.

Wird man durch die physikalischen Eigenschaften dieser Base unwillkürlich an das Sparteïn erinnert, so wird die Ansicht, sie könne mit diesem in Beziehung stehen, durch die Analyse alsbald geändert.

Analyse der freien Base:

	Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O$	Berechnet für $C_{14}H_{22}N_2O$	Gefunden	
C	71.19	71.79	70.46	70.28
H	10.17	9.40	9.79	9.70
N	11.86	11.97	10.99	10.41
O	6.78	6.84	—	—
	100.00	100.00		

Analyse des Platinsalzes:

	Berechnet für $(C_{14}H_{24}N_2O,HCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $(C_{14}H_{22}N_2O,HCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
C	37.97	38.14	37.39	37.54	38.01
H	5.65	5.22	5.70	5.98	5.73
N	6.33	6.36	5.85	5.98	6.46
Cl	24.07	24.18	24.74	24.46	23.17
Pt	22.37	22.47	22.36	22.38	22.22
O	3.62	3.63	—	—	—

Was aus diesen Analysen mit Sicherheit hervorgeht, ist, dass wir es mit einer chlorfreien[1]), einsäurigen und — was besonders eigenthümlich ist — sauerstoffhaltigen Base zu thun haben. Für eine Formel möchten wir uns nicht eher entscheiden, bis noch mehr Analysen vorliegen, denn man bemerkt, dass wohl die Zahlen für das Platinsalz (und zwar, beiläufig, von verschiedenen Darstellungen), nicht aber die der freien Base ausreichend mit berechneten Werthen stimmen; letztere scheint demnach noch nicht vollständig rein oder noch nicht ganz trocken gewesen zu sein. Nur darauf weisen wir noch hin, dass die Bruttoformel des camphersauren Aethylamins, $C_{14}H_{30}O_4N_2$ ist und $C_{14}H_{30}O_4N_2 - 4H_2O = C_{14}H_{22}N_2$. Auch ob der Sauerstoff als Wasserrest oder in campherartiger Bindung in der Base enthalten ist, werden spätere Versuche zeigen, die nicht schwer anzustellen sind, da die Campherbase — wohl die interessanteste, die wir bisher unter Händen hatten — sich beinah eben so glatt gewinnen lässt wie die Oxalbasen.

Ohne weitere Details anzuführen, erwähnen wir zum Schluss, dass es auch in der Phtalsäurereihe möglich ist, Basen zu erhalten und dass wir namentlich auch bemüht sind zu studiren, wie sich Oxy- und Amidosäureamide verhalten. Wir erachten es dabei als der Wissenschaft förderlicher in langsamer, systematischer Weise diese Arbeiten durchzuführen, anstatt einzelne besonders interessante

---

[1]) Dass die freie Base ganz chlorfrei ist, wurde durch sorgfältige besondere Versuche nachgewiesen.

Fälle allein herauszugreifen, was ja jedenfalls leichter und nach manchen Gesichtspunkten hin „lohnender“ ist. Wir werden wie bisher keine Mühe und keinen Aufwand an Zeit und Material scheuen, um auf diesem oft schwierigen und dornenvollen Wege vorzuschreiten; um so eher glauben wir uns aber der Hoffnung hingeben zu dürfen, dass wir es ungestört werden thun können.

---

143. O. Wallach: Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die Untersuchungen, welche ich bereits in einer Reihe von Abhandlungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide niedergelegt habe, sind weit entfernt davon, abgeschlossen zu sein, im Gegentheil stehen wichtige und interessante Versuche noch aus. In der Bearbeitung des betreffenden Gegenstandes ist seit der ersten Veröffentlichung über denselben von meiner Seite keine Pause eingetreten, wenngleich meine sonstigen Pflichten es mir nicht gestattet haben, meine Arbeiten so schnell zu fördern als es vielleicht im Interesse der Sache liegt. Wenn ich aber seit längerer Zeit eine Mittheilung über den Gegenstand überhaupt nicht gemacht habe, so lag das wesentlich in dem Wunsch begründet, nur mit möglichst abgerundeten Resultaten an die Oeffentlichkeit zu treten. Auch heute habe ich die beobachtete Reserve nur mit Widerstreben und lediglich deshalb aufgegeben, weil die Arbeitsrichtungen Anderer den von mir eingeschlagenen Weg nahe zu streifen beginnen.

Wie aus meinen früheren Mittheilungen (und aus einer grösseren Anzahl zum Theil noch nicht veröffentlichter Dissertationen, die unter meiner Leitung angefertigt wurden) mit grösster Bestimmtheit hervorgeht, ist ein wesentlicher Gedanke, welchen ich in meinen Arbeiten verfolgte, der gewesen, die den Säurenitrilen isomeren Nitrilbasen zu gewinnen. Die Möglichkeit, durch Phosphorpentachlorid substituirten Säureamiden Wasser zu entziehen, hatte den Weg zur Lösung dieser Aufgabe vorgezeichnet. Eine Verallgemeinerung dieser Reaktion ist von Anbeginn von mir vorbehalten worden und ich habe von vorn herein darauf aufmerksam gemacht, dass eine Nitrilbasenbildung mittelst Phosphorpentachlorid sich auch in den Fällen würde verwirklichen lassen, in denen Sauerstoff dem Stickstoffatom ferner gestellt ist als in den Säureamiden.

Die hierauf bezügliche Stelle meiner Abhandlung [1]) lautet wörtlich:

---

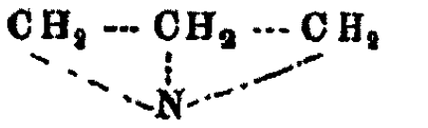
[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 120.

„Es bleibt demnach für die einbasischen Säuren noch die theoretische Möglichkeit einer vierten Art von Nitrilen übrig, welche die von den Genannten geforderten Bedingungen erfüllen müssen; und welche ich **Metanitrile** nennen will. Auch diese Nitrile werden sich höchst wahrscheinlich auf einem Umwege gewinnen lassen **und zwar aus den amidirten Ketonen.**

Es ist wohl vorauszusehen, dass durch Phosphorpentachlorid der Sauerstoff gegen Chlor auch in solchen Amiden austauschbar sein wird, in welchen der Sauerstoff eine grössere Fernstellung von dem Amidorest einnimmt, als das in den Säureamiden der Fall ist u. s. f.“

Versuche, diese Idee zu verwirklichen, sind mehrfach von mir gemacht worden. Vor vier Jahren veranlasste ich Hrn. C. **Dyckerhof**[1]) darauf hin Amidomethylphenylketon darzustellen. Diese Versuche, sowie auch andere mit den Aethyl- und Phenylderivaten jenes Ketons wurden abgebrochen, weil die HH. **Städel** und **Rügheimer** schon vor uns die interessante Thatsache der Isoindolbildung aus jener Verbindung (auch ohne Hülfe von Phosphorpentachlorid) constatirten. Jetzt, nachdem ausgezeichnete Chemiker, von ganz anderen Gesichtspunkten darauf geführt, die Metanitrilbildung in der von mir vorausgesehenen Weise bestätigt haben, glaube ich von weiteren, damals vorbehaltenen Versuchen um so mehr abstehen zu sollen, als es ja augenscheinlich ist, dass die betreffenden Reaktionen in diesen Fällen so leicht gehen, dass man eines wasserentziehenden Mittels dabei gar nicht bedarf.

Bei dem Gedankengang meiner Versuche ist dem Amidrest ferngestelltes **Halogen** gleichbedeutend mit „dem Amidrest ferngestelltem **Sauerstoff**“. Hr. **Bungener** hat daher vor längerer Zeit auf meine Veranlassung versucht aus Bibrompropylamin, $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2NH_2$, eine Base der Formel



zu gewinnen, die Reaktion verlief indess nicht glatt. Die Resultate[2]) der Arbeit sollen bei anderer Gelegenheit mitgetheilt werden.

Worauf ich ferner gleich in meiner allerersten Mittheilung über den Gegenstand aufmerksam gemacht habe, ist die grosse physikalische und chemische Aehnlichkeit, welche die von mir anfangs nur in der Oxalsäurereihe dargestellten Basen mit einigen natürlich vorkommenden Alkaloiden haben, eine Aehnlichkeit, welche sich auch auf das physiologische Verhalten erstreckt.

Es war damals noch nicht möglich diese Beziehungen näher zu bezeichnen. Seitdem ist aber das Beobachtungsmaterial meinerseits

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 120 und diese Berichte IX, 564.

[2]) Recherches en vue de la préparation de Nitriles basiques. Dissertation inaugurale par H. **Bungener**. Göttingen 1879.

vermehrt und ist durch die schönen Arbeiten Anderer, zum bescheidenen Theile auch durch Versuche, welche im hiesigen Institute auf meine Veranlassung mit der ausgesprochenen Absicht angestellt wurden, Klarheit in jene Verhältnisse zu bringen [1]), die Beziehung einiger Alkaloide zum Pyridin, Piperidin und Pyrrol beleuchtet worden und es ist nun schon eher thunlich, sich eine Vorstellung von dem Zusammenhange jener Alkaloide beispielsweise zu den Basen der Oxalsäurereihe zu bilden und eine solche möchte ich (natürlich mit alles Reserve) im Folgenden kurz mittheilen.

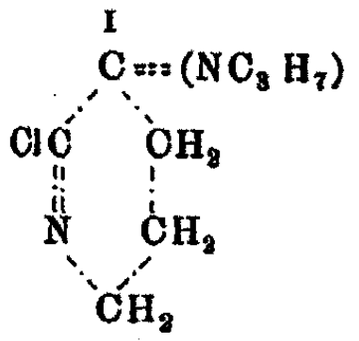
Ich wähle als Beispiel das oben beschriebene Chloroxalpropylin.

Man entsinnt sich, dass diese Base, nach Analogie, sich bilden muss durch Austritt von 1 Mol. Salzsäure aus dem Imidchlorid

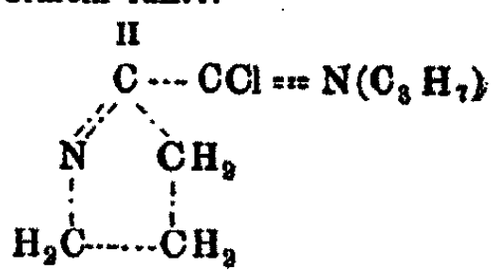
$$NCH_2\,CH_2\,CH_3 = CCl - CCl = NCH_2\,CH_2\,CH_3.$$

Am Beispiel des Chloroxaläthylins habe ich früher schon erörtert, dass dieser Salzsäureaustritt in einer Weise erfolgen kann, die zu folgenden beiden wahrscheinlichsten Formeln führt:

I



II



Für beide Formeln ist selbstverständlich charakteristisch die ringförmige Schliessung des Moleküls. Die erstere Formel ist aber nach manchen Gesichtspunkten die wahrscheinlichere. Tritt nämlich Chlor als Salzsäure aus dem symmetrisch gebauten Imidchlorid nach Art der Formel II aus, so ist nicht recht einzusehen, warum in der zweiten Hälfte des Moleküls sich nicht ebenso leicht ein Salzsäureaustritt vollzieht und somit eine chlorfreie Base gebildet wird. Tritt aber Chlor nach I aus, so hat sich nach Austritt des ersten Salzsäuremoleküls eine ringförmige Schliessung der Atome vollzogen, das zweite Chloratom steht in diesem Ringe und wird daher jetzt sehr viel fester gebunden sein als vorher, auch nur schwer die Möglichkeit finden, gleichfalls als Salzsäure auszutreten. Wie fest jenes Chloratom in den Oxalbasen gebunden ist, wurde wiederholt betont; dass das Molekül des Chloroxaläthylins ein unsymmetrisches ist, geht aus den mitgetheilten Spaltungen hervor.

Wird nun Formel I für das Chloroxalpropylin als richtig angenommen, so sieht man weiter sofort die Beziehung desselben zum

---

[1]) Oxydation des Nicotins mit Kaliumpermanganat, Richtigstellung der Formel der Nicotinsäure und Bildung von Pyrrol und einer neuen Base aus Nicotin. Vergl. R. Laiblin, „Ueber Nicotin", Inauguraldissertation, Göttingen 1878.

Pyridin und Piperidin, wenn man die neuerdings für jene gegebenen Formeln zu Grunde legt und man begreift, welch' Interesse es hat, neben dem Oxaläthylin gerade das Oxalpropylin, -butylin und -amylin zu studiren; dies Studium wird hoffentlich über die Molekularstruktur jener homologen Basen endgültig Aufschluss geben, nachdem die Beobachtung der Pyrrolbildung aus der einen weitere Anhaltspunkte für dasselbe geliefert hat.

Dass das hier Entwickelte nun *mutatis mutandis* auch für andere zweibasische Säuren Gültigkeit haben mag, liegt auf der Hand und soll seiner Zeit besprochen werden, denn es scheint mir eine weitere Ausspinnung dieser Betrachtungen, an die sich noch manche Bemerkung anschliessen liesse, nicht eher am Platz zu sein, bis der Versuch der Theorie eine noch stärkere Stütze geliehen hat.

---

144. O. Wallach und L. Belli: Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Gelegentlich anderweitiger Versuche, welche wir mit Azoxybenzol anstellten, erwärmten wir diese Verbindung mit conc. Schwefelsäure. Das Azoxybenzol löst sich darin beim schwachen Erwärmen auf und verdünnt man dann mit Wasser, so fällt neben Azobenzol eine röthlich gefärbte Verbindung aus, die sauren Charakter besitzt, sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir den Körper in Form kleiner, granatrother, metallisch schillernder Pyramiden vom Schmelzpunkt 152—154°. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$	Gefunden
C	72.72 pCt.	72.69 pCt.
H	5.05 -	5.36 -
N	14.14 -	14.51 - .

Es liegt somit ein Isomeres des Azoxybenzols vor. Ein solches ist aber schon vor einer längeren Reihe von Jahren von Griess [1]) dargestellt und dann von Kekulé und Hidegh weiter untersucht worden. Griess erhielt die Verbindung, welche er Phenoldiazobenzol nennt, durch Einwirkung von Bariumcarbonat auf salpetersaures Diazobenzol. Die letzteren Forscher erhielten sie durch Einwirkung von Phenolkalium auf salpetersaures Diazobenzol und kennzeichneten sie als Oxyazobenzol, $C_6H_5 - N = N - C_6H_4(OH)$.

[1]) Diese Berichte III, 283.

Wir haben uns nun zum Vergleiche diese Verbindung auf dem letzt erwähnten Wege dargestellt, haben sie mit dem aus Azoxybenzol und conc. Schwefelsäure erhaltenen Produkt verglichen und damit sehr ähnlich gefunden.

Beiläufig fanden wir es vortheilhaft, die braunen Harze, welche bei der Darstellung aus dem Diazokörper leicht entstehen, so zu beseitigen, dass wir die Bleiverbindung des Oxyazobenzols darstellten und mit geringen Mengen Schwefelwasserstoffwasser zersetzten (Ueberschuss von Schwefelwasserstoff ist zu vermeiden).

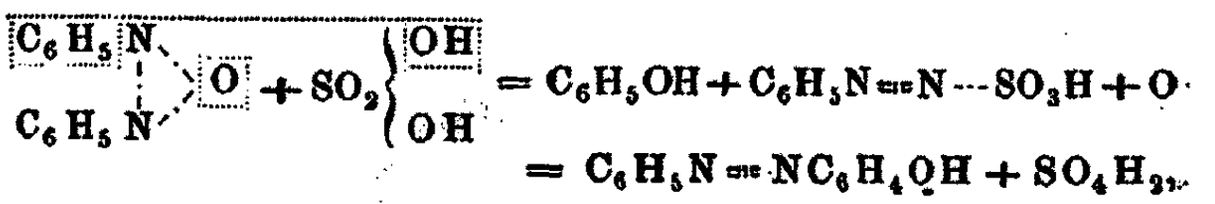
Ferner haben wir bemerkt, dass die anfangs auch in Form granatrother Pyramiden aus alkoholischer Lösung herauskommenden Krystalle sich bei wiederholtem Umkrystallisiren sehr viel heller färbten und in eigenthümlich rosettenförmiger Anordnung gruppirten.

Den Schmelzpunkt des so nach Kekulé und Hidegh gewonnenen Produktes fanden wir bei 152—153°. Nach der Angabe derselben Forscher geht es beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in einen chlorfreien, sauerstoffreicheren Körper von orangegelber Farbe über. Wir bereiteten uns auch diese Verbindung; sie schmolz bei 143—145°.

Wir haben dann nicht gezögert, die von uns aus Azoxybenzol erhaltene, bei 152—154° schmelzende Substanz einer entsprechenden Behandlung mit Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Es resultirten gleichfalls orangegelbe Nadeln von sehr ähnlichem Aussehen und dem Schmelzpunkt 147°.

Nach alle dem stehen wir nicht an, den durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Azoxybenzol entstandenen Körper gleichfalls als ein Oxyazobenzol zu bezeichnen. Die endgültige Entscheidung darüber, ob dies Oxyazobenzol vollkommen identisch mit dem durch Synthese aus Diazobenzol erhaltenen ist, oder ob die Hydroxylgruppe vielleicht eine andere relative Stellung in diesem als in jenem besitzt, glauben wir bei den vorläufig noch nicht absolut zusammenfallenden Schmelzpunkten der auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper einstweilen noch vertagen zu sollen, bis weitere Versuche, namentlich mit der interessanten, mittelst Phosphorpentachlorid gewonnenen Verbindung vorliegen.

Indess haben wir versucht uns eine Vorstellung davon zu machen, durch welchen Mechanismus wohl bei der Einwirkung von Schwefelsäure aus der Azoxyverbindung eine Oxyazoverbindung entstehen könne. Folgende Gleichungen geben von dieser Vorstellung Rechenschaft:



d. h. mit Worten: es könnte das Azoxybenzol mit Schwefelsäure in Phenol, schwefelsaures Diazobenzol und Sauerstoff zerfallen. Von den ersteren beiden Bestandtheilen ist ja aber eben nachgewiesen, dass sie sich zu Oxyazobenzol umsetzen können. Der Verbleib der anderen Bestandtheile ergiebt sich von selbst.

---

145. O. Wallach: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Thiamide.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Es ist früher bereits angeführt worden, dass die Thiamide S···R—C—NHR' sich in Alkalien lösen und dass die entstehenden Alkaliverbindungen mit Alkyljodiden besonders leicht in Isothiamide der Formel SR"—R—C=NR' übergehen.

Um die letztere Reaktion auszuführen, war es nicht nöthig die Metallverbindungen der Thiamide in reinem Zustande darzustellen, man konnte sich bequem alkoholischer Lösungen bedienen. Es ist mir indessen gelungen, die betreffenden Natriumverbindungen glatt auf folgendem Wege zu isoliren. Eine concentrirte, alkoholische Lösung des betreffenden Thiamids wird mit einer frisch bereiteten, concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (1 Molekül Amid auf 1 Atom Natrium) gemengt und dem Gemenge eine hinreichende Quantität Aether hinzugefügt. Es fallen dann die Natriumsalze der Thiamide meist in farblosen, atlasglänzenden Krystallblättchen aus.

Diese Natriumverbindungen sind sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung des Natriumthiacetanilids zeigte folgendes Verhalten gegen Metallsalze. Es wird gefällt: Silbernitrat schwarz; Bleiacetat weiss, wird beim Kochen schwarz; Kupfersulfat gelbgrün; Mercurichlorid weiss, wird beim Kochen gelb; Mercuronitrat schwarzbraun; Ferrichlorid weiss; Kobaltnitrat grünlichweiss u. s. f.

Schon durch Kohlensäure werden Lösungen der Natriumverbindungen unter Abscheidung des Thiamids zersetzt und ist diese Art der Zersetzung das geeignetste Mittel, um die Thiamide in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Thiamide, welche von einem gelblichbraunen oder rothen Farbtone auf anderem Wege kaum zu befreien waren, wurden sofort rein, wenn sie als Alkalisalz gelöst und statt mit einer anderen Säure mit Kohlensäureanhydrid wieder gefällt wurden. Beispielsweise das Thiooxanilid, $CS\,NH\,C_6H_5$ — $CS\,NH\,C_6H_5$, welches man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidchlorid ungemein leicht erhält, das aber sonst nur sehr schwierig von einer anhaftenden, intensiv rothgefärbten Verbindung befreit werden

kann, wird auf diesem Wege sehr leicht in wunderschönen, dem Mussivgold ähnlichen, bei 133° schmelzenden Blättern erhalten. Beiläufig ist es mir auch geglückt, auf ähnliche Weise das Natriumsalz der Rubeanwasserstoffsäure zu bereiten. Wird in heissem Alkohol suspendirte Rubeanwasserstoffsäure mit einer heissen, alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Natriums vermischt, so entsteht eine ganz klare, wenig gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle des Natriumsalzes absetzen. Das Salz kann durch Aether vollkommen gefällt werden; es ist anfangs ganz farblos, wird aber beim Liegen an der Luft schnell roth und zersetzt sich beim Aufbewahren mit der Zeit in eine braunschwarze, Ammoniak abgebende, in Wasser unter Zurücklassung einer braunen Materie lösliche Masse. — Ueberhaupt sind die Natriumsalze der Thiamide schwer ohne Zersetzung aufzubewahren. Sie ziehen Kohlensäure aus der Luft an, lösen sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser, sondern hinterlassen dabei reines Thiamid und brausen beim Uebergiessen mit Säuren auf.

Obgleich nach den in der letzten Mittheilung angegebenen Reaktionen der mit den Thiamiden isomeren, flüssigen Aether ein Zweifel über deren Constitution nicht wohl mehr aufkommen kann, so war es doch erwünscht in einem Falle diese Isomeren direkt mit einander zu vergleichen. Es entsteht nun durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf das Thiacetanilid, $S{=}CH_3C{-}NHC_6H_5$, das Methylisothiacetanilid, $SCH_3{-}CH_3C{=}NC_6H_5$, als eine bei 244—246° constant siedende Flüssigkeit. Das mit letzterem isomere wahre Thiamid würde sein das Thiacetmethylanilid, $S{=}CH_3C{-}N(CH_3)C_6H_5$. Diese Verbindung habe ich nun aus Acetmonomethylanilid auf den beiden zu Gebote stehenden Wegen erhalten. Zur Darstellung empfiehlt es sich in diesem Falle weit mehr die Methode zu wählen, welche auf Anwendung des Phosphorpentasulfides als die, welche auf Anwendung des Phosphorpentachlorides und Schwefelwasserstoffes basirt, weil letzterer die ungemein grosse Neigung des Acetmethylanilidchlorides, unter Salzsäureabspaltung in basische Körper überzugehen, entgegensteht.

Das Thiacetmethylanilid ist fest, unlöslich in Wasser und unlöslich in Alkalien, woraus erhellt, dass zur Bildung von Salzen seitens der Thiamide das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom unentbehrlich ist. Mit Leichtigkeit wird es von Aether, Alkohol, Chloroform aufgenommen und krystallisirt daraus in fast farblosen Tafeln des monoklinen Systems, welche bei 58—59° schmelzen und bei 290° unter geringer Zersetzung sieden.

Mit den beiden Verbindungen Methylisothiacetanilid, $SCH_3{-}CH_3C{=}NC_6H_5$ und Thiacetmethylanilid, $S{=}CH_3C{-}N(CH_3)C_6H_5$ sind ferner isomer die drei möglichen, geschwefelten

Acettoluidide, $S{=}CH_3C{-}NHC_6H_4CH_3$. Von diesen sind die Ortho- und die Paraverbindung schon vor längerer Zeit auf meine Veranlassung von Hrn. Pannes dargestellt worden, und zwar entstehen beide leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Imidchlorid der entsprechenden Acettoluidide.

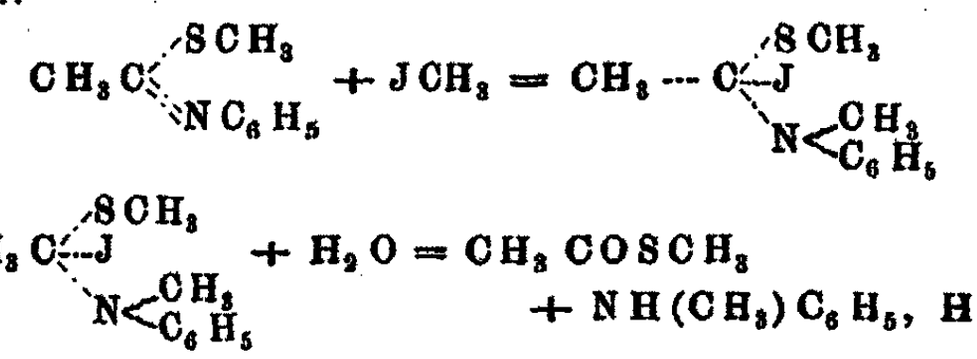
Das Thiacetorthotoluidid krystallisirt in farblosen, schön ausgebildeten, bei 67—68° schmelzenden Krystallen.

Das Thiacetparatoluidid schmilzt bei 130—132°.

Man sieht also, wie ganz erhebliche Unterschiede schon in den physikalischen Eigenschaften die Isothiamide und die ihnen unmittelbar isomeren Thiamide hervortreten lassen.

Ich möchte nun noch des Verhaltens der Thiamide und Isothiamide einigen Reagentien gegenüber Erwähnung thun, das zu verfolgen in einzelnen Fällen lohnend sein möchte.

Ueberlässt man mit Alkyljodiden vermischte Isothiamide sich selbst, so erstarrt das Gemisch nach längerer Zeit zu einer Krystallmasse. Diese Reaktion vollzog sich schnell, als Methylisothiacetanilid mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre kurze Zeit auf 100° erhitzt wurde. Der Röhreninhalt wurde nun mit warmem Wasser behandelt. Dabei trat ein starker Geruch nach Thiacetsäureäther auf, in das Wasser aber ging ein schön krystallisirender Körper über, der sich bei der Analyse als jodwasserstoffsaures Methylanilin, $C_6H_5NHCH_3, JH$, erwies. Alkali machte aus ihm bei 190—195° siedendes, auch durch die Darstellung und Analyse des Platinsalzes identificirtes Methylanilin frei. Die Umsetzung war mithin wohl folgendermassen verlaufen:



$$CH_3C(SCH_3)(NC_6H_5) + JCH_3 = CH_3{-}C(SCH_3)(J)(N(CH_3)C_6H_5)$$

$$CH_3C(SCH_3)(J)(N(CH_3)C_6H_5) + H_2O = CH_3COSCH_3 + NH(CH_3)C_6H_5,\ HJ.$$

Beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Aethylisothiacetanilid findet auch schon beim Stehen in der Kälte unter Addition der Bestandtheile die Bildung eines weissen, aus Chloroform umkrystallisirbaren Körpers statt.

Sollte Schwefelkohlenstoff die Isothiamide in ähnlicher Weise anzugreifen vermögen, so lässt sich wohl hoffen, dass auf diesem Wege die noch unbekannten Aether der völlig geschwefelten Fettsäuren $RCSSR'$ darstellbar werden.

Die gewöhnlichen Thiamide geben übrigens beim Zusatz von Platinchlorid zu ihrer alkoholischen Lösung sofort schwer lösliche

Platinsalze. Beim Erwärmen mit Quecksilberdiphenyl werden sie heftig angegriffen und bei der Reaktion u. a. Kohlenwasserstoffe gebildet.

Die Umwandlung von Thiamiden einbasischer Säuren in Isothiamide, d. h. die Verschiebung des doppelt gebundenen Schwefels in einfach gebundenen, erfolgt so leicht, dass der Gedanke sehr nahe liegt, es möchten auch andere Verbindungen, in denen Schwefel doppelt gebunden ist, eine solche Verschiebung erlauben. Das scheint thatsächlich der Fall zu sein und einen Beleg dafür bieten ja auch die neuerdings veröffentlichten interessanten Versuche des Hrn. Liebermann [1]). Für heut möchte ich nun noch darauf aufmerksam machen, dass auch auf andere in der Literatur verzeichnete und bisher schwer zu deutende Reaktionen durch meine Versuche über die Ueberführung der Thiamide in Isoverbindungen ein neues Licht fällt.

So veröffentlichte F. Salomon [2]) „über intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen" betitelte Versuche, in welchem u. a. nachgewiesen wird, dass die Aether $OCH_3 \cdots CS \cdots SC_2H_5$ sowohl, als $OCH_3 \cdots CS \cdots SCH_3$ mit KOC_2H_5 dasselbe Salz, nämlich $OC_2H_5 \cdots CO \cdots SK$; und die Aether $OC_2H_5 \cdots CS \cdots SCH_3$ und $OC_2H_5 \cdots CS \cdots SC_2H_5$ mit $KOCH_3$ auch dasselbe Salz und zwar $OCH_3 \cdots CO \cdots SK$ liefern.

Salomon nimmt zur Erklärung dieser Vorgänge zu der complicirten Hypothese der Anhydridbildung Zuflucht und lässt z. B. aus $OC_2H_5 \cdots CS \cdots SC_2H_5 + H_2O = COS + C_2H_5OH + C_2H_5SH$ entstehen u. s. w.

Sehr viel einfacher scheinen sich mir aber jene Vorgänge zu erklären, wenn man annimmt, es richte sich durch Addition von Kaliumäthylat oder -methylat zu jenen Aethern der doppelt gebundene Schwefel auf, um beispielsweise zu liefern

$$\begin{matrix} OCH_3 & & OC_2H_5 \\ & C & \\ SK & & SC_2H_5 \end{matrix},$$

welche Verbindung dann mit Wasser natürlich (unter normal verlaufendem, doppelten Austausche der Bestandtheile) in die unter den gegebenen Bedingungen beständigsten und am leichtesten bildbaren Körper zerfallen wird. Die Bedingungen werden aber unter Umständen verschieden sein, je nachdem Methylalkohol oder Aethylalkohol in den Lösungen vorwaltet.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1588; XIII, 276.
[2]) Diese Berichte VIII, 1506.

146. Carl Hell u. Fr. Urech: Ueber Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettsäurereihe.

(Eingegangen am 27. Februar 1880.)

Dass zum Vollzug einer chemischen Reaktion eine gewisse, messbare Zeit in Anspruch genommen wird, dass analoge Reaktionen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen sich verschieden rasch vollziehen, ist eine schon längst bekannte Thatsache [1]). Merkwürdigerweise hat man jedoch erst in neuerer Zeit angefangen, derartigen Beobachtungen eine grössere Beachtung zu schenken und die sogenannte „Geschwindigkeit" einer chemischen Reaktion, d. h. die Beziehung zwischen Zeit und Umsetzungsprodukt, deren Bedeutung für die Erklärung chemischer Vorgänge nicht unterschätzt werden darf, in genauer bestimmten Zahlenwerthen auszudrücken.

Ausser den Abhandlungen von Williamson [2]), Hurter [3]), van't Hoff [4]), Guldberg u. Waage [5]), Potilitzin [6]), welche über Geschwindigkeit der chemischen Reaktion nur theoretisirten, und den Untersuchungen von Harcourt u. Esson [7]), Lemoine [8]), Naumann [9]), Gladstone [10]), P. Muir [11]), Bogusky u. Kajander [12]), Hood [13]) u. A., welche theils nebenbei auf Reactionsgeschwindigkeit bezügliche experimentelle Werthe angeben, theils eigens Versuche zur Bestimmung derselben anstellen, sind es namentlich die grösseren Arbeiten von Berthelot [14]) u. Péan St. Gilles [15]) und Menschutkin [16]) über Esterification von Säuren und Alkoholen, welche das Interesse für derartige Bestimmungen erweckt und zu Untersuchungen auf ähnlichen Gebieten angeregt haben. Leider giebt es

---

[1]) Schon Wenzel versuchte die Grösse der Verwandtschaft verschiedener Körper zu einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel aus dem mehr oder weniger raschen Verlauf der Auflösung zu ermitteln. C. F. Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden 1782. S. 28 u. ff. Ferner hat namentlich Berthollet in seiner „Statique chimique" Bd. I, S. 409 der „Propagation de l'action chimique" ein besonderes Kapitel gewidmet.

[2]) Roy. Soc. Proc. 16, 72.

[3]) Chem. News 22, 198.

[4]) Diese Berichte X, 669.

[5]) J. pr. Chem. (2) 19, 69.

[6]) Diese Berichte XII, 2370.

[7]) J. chem. Soc. (2) 5, 460.

[8]) Ann. chim. phys. (5) 12, 145.

[9]) Diese Berichte VII, 1578 und Ann. Chem. Pharm. 160, 1.

[10]) J. chem. Soc. (2) 9, 54.

[11]) Chem. News 36, 229; J. chem. Soc. 33, 25.

[12]) Diese Berichte IX, 1646 u. 1809.

[13]) Phil. Mag. 6, 371.

[14]) Essai de mécanique chimique Bd. II, 18, 58, 92 und Ann. chim. phys. (3) 66, 110.

[15]) Ann. chim. phys. (3) 65, 385; 66, 5; 68, 225.

[16]) Ann. Chem. Pharm. 195, 334.

verhältnissmässig nicht sehr viele Reaktionen, welche genügend langsam und einfach verlaufen, um für solche Geschwindigkeitsbestimmungen geeignet zu erscheinen, und darf daher wohl jeder Versuch, unsere Kenntniss in dieser Hinsicht zu erweitern, als ein zeitgemässer bezeichnet werden.

Die eigenthümlichen Resultate, welche eine genauere Untersuchung des Verlaufs der Bromeinwirkung auf Essigsäure ergeben hatte [1]), veranlasste uns die Einwirkung des Broms auch auf andere Fettsäuren genauer zu verfolgen, um so vielleicht zur Aufstellung eines allgemeinen Gesetzes zu gelangen.

Wir theilen in Folgendem die Resultate mit, welche wir bis jetzt bei der Essigsäure, Propionsäure, Normal- und Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Gährungscapronsäure und Caprylsäure erhalten haben. Ueber die Art der Ausführung unserer Versuche mögen uns folgende, allgemeine Bemerkungen gestattet sein.

Säure und Brom wurden, wenn nicht anders angegeben, möglichst genau im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt. Die Zusammensetzung der Mischung wurde überdies durch eine Brombestimmung controlirt.

Von dem Brom-Säuregemisch wurden je ca. 1—2 g in eine grössere Anzahl (10—20, je nach der Zahl der für eine Versuchsreihe beabsichtigten Bestimmungen) kleiner, etwa 6—8 ccm fassender, starkwandiger Glasröhrchen eingeschmolzen, welche an der umgebogenen, capillaren Spitze in einem Wasserbad von constantem Niveau aufgehängt und ganz von dem siedenden Wasser umgeben waren. Durch genaues Wägen vor und nach der Füllung wurde der Inhalt jedes Röhrchens bis auf Milligramme genau festgestellt. Nach einem passenden Zeitintervall wurde immer eines dieser Gläschen herausgenommen, nach dem Abkühlen dessen Spitze unter einer Jodkaliumlösung abgedrückt, und das von dem nicht in Reaction getretenen Brom freigemachte Jod durch eine $\frac{1}{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron titrimetrisch bestimmt. Diese Methode, aus der Menge des unverändert gebliebenen Broms den Gang der Reaktion zu verfolgen, hat sich als durchaus zuverlässig und rasch ausführbar erwiesen. Sie ermöglichte eine Bestimmung mit gleichzeitiger Rechnung innerhalb 5 Minuten auszuführen, und dadurch das Zeitintervall zwischen zwei Analysen der Geschwindigkeit des Bromirungsvorganges entsprechend zu wählen und somit unnöthigen Röhrchenverbrauch zu vermeiden, während das früher angewandte, methodische Verfahren, die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Fällen mit Silbernitrat zu ermitteln, theils zu umständlich war, theils in Folge der verschieden leichten Zersetzbarkeit der gebromten Säuren durch Wasser und Silbernitrat eine

[1]) Hell u. Mühlhäuser, diese Berichte XII, 785.

Vergleichung der erhaltenen, analytischen Resultate unmöglich machte. Durch Vorversuche, sowie durch die colorischen Erscheinungen wurde festgestellt, ob die Reaktion bei der in Untersuchung gezogenen Säure erst nach einigen Tagen, wie bei der Essigsäure, oder schon in einigen Stunden, wie bei der Isobuttersäure und den höheren Homologen ihre Grenze erreicht und darnach das Zeitintervall zwischen der Herausnahme zweier Röhrchen geregelt.

Auf die Reindarstellung der verwendeten Säuren, sowie namentlich auch auf die des Broms wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Da sich bei früheren Untersuchungen herausgestellt hatte, dass ein Gehalt an Bromwasserstoffsäure substitutionsbefördernd wirkt, so galt es vor allen Dingen von Anfang an die Gegenwart derselben auszuschliessen, was wir durch Schütteln des Broms mit Wasser, Destillation über chlorfreien Braunstein und schliesslich über concentrirte Schwefelsäure erreicht zu haben glauben.

Schliesslich dürfen wir nicht unterlassen, auf einige Fehlerquellen hinzuweisen, welche vorkommende Abweichungen erklären dürften, auf die Resultate im Ganzen aber kaum von nennenswerthem Einfluss sind. Erstens ist es immer schwierig, einen so leicht flüchtigen Körper wie das Brom ohne Verlust in eine grössere Anzahl von Gefässen einzufüllen. Wir haben zwar durch eine besonders zu diesem Zwecke construirte Pipette diesen Fehler möglichst einzuschränken versucht, ohne ihn jedoch ganz beseitigen zu können, und so ist es möglich, dass der Inhalt einzelner Röhrchen schon vor Beginn der Reaktion eine von der ursprünglichen Mischung etwas verschiedene Zusammensetzung erhalten hat. Dazu kommt noch, dass bei der Caprylsäure und wenn auch in geringerem Grade bei den zunächst unter ihr stehenden Säuren die Einwirkung des Broms auf dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, wodurch die genaue analytische Ermittelung der ursprünglichen Zusammensetzung des Brom-Säuregemisches selbstverständlich zur Unmöglichkeit gemacht wird. Zweitens ist es bei dem Zuschmelzen der Röhrchen oft kaum zu vermeiden, dass nicht ein kleiner Theil des Inhalts auf höhere Temperatur erhitzt und zur Substitution veranlasst wurde, welche, einmal eingeleitet, auch bei dem übrigen Theil einen rascheren Verlauf nahm, als bei dem unverändert gebliebenen Inhalt der anderen Röhrchen. Es ist wahrscheinlich diesem letzteren Umstande wohl zuzuschreiben, dass in einzelnen, allerdings sehr wenigen Fällen der Inhalt des Röhrchens eine ganz ausnahmsweise Zusammensetzung zeigte, welche mit demjenigen der andern Röhrchen in keinen Zusammenhang zu bringen war und daher auch in die folgende Zusammenstellung nicht aufgenommen wurde.

Die Ergebnisse der Hauptversuche für eine Säure haben wir in Tabellen zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Zeitdauer der Erwärmung in Minuten $= \tau$; die zweite die direct bestimmte,

noch unverändert gebliebene Brommenge in Procenten der Mischung = C; die dritte die procentische Menge in Reaktion getretenen Broms, gleich der Differenz zwischen der Brommenge vor dem Erwärmen = B und dem Werthe C der zweiten Columne; die vierte Columne endlich enthält, aus den Werthen der vorigen berechnet, die Verhältnisszahl der in Reaktion getretenen Brommoleküle zu den ursprünglich vorhandenen, oder da für letztere die Ziffer 100 gesetzt wurde, die procentische Anzahl der in Reaktion getretenen Brommoleküle = M.

1. Essigsäure und Brom.

Zum Versuch wurde der bei 118—120° siedende Destillationsantheil käuflicher Essigsäure verwendet.

I. Versuchsreihe. $C_2H_4O_2 + Br_2$ enthält 72.72 pCt. Br. B = 74.2 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
420	72.73	1.47	1.81
960	72.71	1.49	2.29
1260	71.67	2.53	3.27
1500	69.15	5.05	6.73
1890	69.00	5.20	7.40
2220	65.28	8.92	12.06
2445	63.09	11.11	15.07
2625	53.55	20.65	28.64
2790	38.61	35.59	48.73
2865	31.05	43.15	59.12.

II. Versuchsreihe. $C_2H_4O_2 + 2Br_2$ enthält 84.21 pCt. Br. B = 83.60 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
930	82.44	1.16	1.3
1950	81.28	2.32	2.78
2550	76.67	6.93	8.31
3060	69.42	14.18	17.01
3120	61.28	22.32	26.78
3330	38.30	45.30	54.36.

2. Propionsäure.

Die Säure aus Propionitril wurde von Kahlbaum bezogen. Zum Versuche wurde die zwischen 138° und 139° siedende Fraktion verwendet. $C_3H_6O_2 + Br_2$ enthält 68.37 pCt. Br. B = 69.7 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
120	68.40	1.20	1.73
240	67.10	2.50	3.59
360	66.50	3.10	4.45

τ	C	B-C	M
480	65.20	4.10	6.32
600	59.10	10.50	15.08
660	52.00	17.60	25.29
720	31.30	38.30	55.02
750	22.80	46.80	67.23
765	19.60	50.00	71.83.

3. Normalbuttersäure.

Käufliche Gährungsbuttersäure wurde durch wiederholte Fraktionirung gereinigt. Zur Verwendung kam der zwischen 161—163° siedende Theil. $C_4H_8O_2 + Br_2$ verlangt 64.51 pCt. B = 66.6p Ct. Br.

τ	C	B-C	M
180	61.40	2.10	3.46
240	63.80	2.80	4.21
285	62.30	4.30	6.46
345	61.60	5.00	7.52
420	57.60	9.00	13.53
450	56.06	10.54	15.94
480	48.60	18.00	27.06
510	35.54	31.06	46.75
525	28.50	38.10	57.28
585	17.03	49.57	74.57
630	16.90	49.70	75.62
660	10.90	52.60	82.40
690	9.22	54.28	85.48
710	9.18	54.32	85.54
770	5.65	57.85	91.10
800	5.35	58.15	91.57.

4. Isobuttersäure.

Die Säure wurde durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols erhalten. Der zwischen 153—155° siedende Antheil einer mehrmals wiederholten Destillation diente zu unsern Versuchen. $C_4H_8O_2 + Br_2$ verlangt 64.51 pCt. Br. B = 59.0 pCt.

τ	C	B-C	M
60	54.60	4.40	7.50
150	48.20	10.80	18.41
180	45.60	13.40	22.83
240	37.30	21.70	37.00
270	34.80	24.20	41.25
300	31.20	27.80	47.38
330	28.10	30.90	52.69
380	26.90	32.10	54.73

τ	C	B-C	M
405	25.43	33.57	57.46
435	22.60	36.40	62.06
495	20.60	38.40	65.47

5. Valeriansäure.

Verwendet wurde eine aus gewöhnlichem Gährungsamylalkohol durch Oxydation gewonnene, nach ihrem Rotationsvermögen aus circa 60 pCt. Isobutylameisensäure oder 40 pCt. Aethylmethylessigsäure bestehend.

I. Versuchsreihe. $C_5 H_{10} O_2 + Br_2$ enthält 61.06 pCt. Br. B = 59.17 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
30	55.88	3.29	5.56
45	52.35	6.82	11.60
65	49.38	9.79	20.60
85	38.54	20.63	35.07
95	34.63	24.54	41.71
99	31.71	27.46	46.68
111	26.32	32.85	55.84
118	24.60	34.57	58.77
130	20.31	38.86	66.06.

II. Versuchsreihe. $2(C_5 H_{10} O_2) + Br_2$ enthält 43.95 pCt. Br. B = 36.00 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
15	34.40	1.6	4.4
60	31.29	4.71	13.04
110	23.46	12.54	34 73
140	18.66	17.34	47.43
170	16.44	19.56	54.18.

III. Versuchsreihe. $C_5 H_{10} O_2 + 2Br_2$ enthält 75.83 pCt. Br. B = 77.06.

τ	C	B-C	M
30	74.41	2.65	3.44
75	71.89	5.17	6.72
105	65.09	11.97	15.56
125	57.97	19.09	24.81
145	49.02	28.04	36.45
165	45.28	31.78	41.31
185	41.98	35.08	45.60
225	35.88	41.18	53.53

τ	C	B-C	M
325	30.34	46.72	60.73
450	26.41	50.65	65.84
550	24.20	52.86	68.72
640	21.90	55.16	71.71
730	20.00	57.06	74.18
970	14.58	62.48	81.22.

6. Capronsäure von Kahlbaum bezogen. Zum Versuch wurde zwischen 203°—204° Siedendes angewendet.

$C_6H_{12}O_2 + Br_2$ enthält 57.97 pCt. Br. B = 57.53.

τ	C	B-C	M
45	56.50	1.03	1.79
70	53.96	3.57	6.21
100	46.93	10.60	18.44
115	37.74	16.79	34.43
125	33.81	23.72	41.27
150	25.94	31.59	58.83
165	23.03	34.50	60.03
185	17.68	39.85	69.34

7. Caprylsäure $C_8H_{16}O_2 + Br_2$ enthält 52.63 pCt. Br. Zum Versuch wurde zwischen 234°—238° Siedendes angewendet.

I. Versuchsreihe B = 40.38 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
15	33.26	7.12	17.43
20	32.43	7.95	19.56
30	31.04	9.34	22.97
45	24.52	15.86	39.10

II. Versuchsreihe B = 45.14 pCt. Br.

τ	C	B-C	M
50	26.00	19.14	42.29
60	24.69	20.45	45.19
65	22.51	22.63	50.01
75	21.46	23.68	51.84
145	11.14	34.00	75.14
160	8.72	36.42	80.49
175	7.85	37.29	82.41
190	7.10	38.04	84.07
205	6.27	38.87	85.90
220	5.56	39.58	87.47

Der Uebersichtlichkeit wegen und zur Erleichterung des Vergleichs des verschiedenen Verhaltens der Säuren haben wir den Ta-

bellen die Werthe der Columne I und IV für graphische Darstellung entnommen und in ein Curvennetz in der Art eingetragen, dass auf der Abscissenaxe die Zeitdauer, auf der Ordinatenaxe die Anzahl der in Reaktion getretenen Brommoleküle verzeichnet sind.[1])

Ein Blick auf diese Curven genügt, um zu zeigen, dass die Einwirkung des Broms auf die verschiedenen Fettsäuren eine verschiedene zunächst von dem Molekulargewicht und der Constitution der Säure abhängige ist, dass ferner die auf die angegebene Weise dargestellte Substitutionsgeschwindigkeit eine ungleichförmig beschleunigte ist, insofern, als die Reaktion, wie dies besonders bei Essigsäure, Propionsäure und Normalbuttersäure ins Auge fällt, anfangs viel langsamer vor sich geht, als später, dann schneller fortschreitet, ein Maximum der Beschleunigung erlangt, um sich von da an wieder zu verzögern.

Zieht man den Substitutionsvorgang von Anfang bis fast zur Vollendung in Betracht, so lassen sich im Allgemeinen drei Stadien unterscheiden, welche durch die verschieden starke Beschleunigung charakterisirt sind.

1) Das Stadium der langsamen Einwirkung. Dasselbe dauert vom Beginn der Erwärmung bis zu dem Punkte, bei welchem circa 10—20 pCt. der vorhandenen Brommoleküle in Reaktion getreten sind.

2) Das Stadium der raschen Beschleunigung, welches die Zeitpunkte von 10—60 pCt. substituirend eingewirkt habender Brommoleküle umfasst.

3) Das Stadium der wieder eingetretenen Verzögerung, welches von dem Zeitpunkt der Einwirkung von ca. 60 pCt. der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert.

Die Abhängigkeit von der Molekulargrösse zeigt sich besonders in dem ersten Stadium, in der erforderlichen verschiedenen Zeitdauer der Erwärmung bis zum Anfang der grösseren Beschleunigung. So steigt die Curve der Essigsäure im ersten Stadium am langsamsten, die der Propionsäure schon schneller, und noch schneller die der Normalbuttersäure. Während bei der Essigsäure erst nach 40 Stunden 15 pCt. der vorhandenen Brommoleküle substituirt sind, ist bei der nächst homologen Säure diese Zahl schon nach 10 Stunden erreicht, bei der Normalbuttersäure in weniger als 7 Stunden, bei der Isobuttersäure schon in zwei Stunden und bei den übrigen untersuchten Säuren (Isovaleriansäure, Normalcapronsäure und Caprylsäure) noch früher. Im zweiten Stadium steigt die Curve bei allen Säuren ausserordentlich rasch und in ziemlich gleicher Weise; auch für das übrigens am wenigsten genau untersuchte dritte Stadium sind erhebliche Unterschiede in dem Verhalten der Säuren nicht nachzuweisen.

Bei der Isobuttersäure und Valeriansäure scheint das bei den andern Säuren auffallend verschieden stark beschleunigte erste und

---

[1]) Siehe die beigegebene Tafel.

zweite Stadium in ein einziges überzugehen, für welches sich die Anzahl der in Reaktion getretener Moleküle (vom Beginn der Einwirkung an gerechnet) nahezu einfach proportional der Zeit, wie bei der Isobuttersäure oder dem Quadrat der Zeit proportional wie bei der Valeriansäure verhalten. In Beziehung damit steht jedenfalls die abweichende Constitution dieser beiden Säuren gegenüber den übrigen, indem sowohl bei der Isobuttersäure wie bei der Valeriansäure, welche zum grossen Theil aus Methyläthylessigsäure bestehend angenommen werden kann, das der Substitution unterworfene Wasserstoffatom in tertiärer Stellung sich befindet, also kein zweites Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält.

Werden andere Mischungsverhältnisse als 1 Mol. Brom und 1 Mol. Säure angewandt, so wird das Verhältniss zwischen Zeit und Umsetzungsprodukt etwas geändert. Im Allgemeinen tritt, wie die bei Essigsäure und Valeriansäure gemachten Beobachtungen zeigen, sowohl durch eine Vermehrung des Broms als auch der Säure eine Abnahme der Geschwindigkeit ein, indem der Ueberschuss von Molekülen der einen oder der andern Gattung als Verdünnungsmittel zu wirken scheint.

Auch mit Rücksicht auf den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Geschwindigkeit des Substitutionsvorganges ausübt, wurden Bestimmungen ausgeführt und dadurch die bekannte Thatsache, dass Erhöhung der Temperatur die Substitution sehr beschleunigt, in exacterer Weise bestätigt. Bei 120° wurde bei der Essigsäure innerhalb 5 Stunden d. i. dem 8. Theil der bei 100° nöthigen Zeit, schon 15 pCt. Brommoleküle substituirt gefunden, und nach weiteren 1½ Stunden war das Stadium der grössten Beschleunigung schon durchlaufen. Ihre Curve nähert sich somit bei dieser Temperatur der der Propionsäure bei 100°.

Umfassende theoretische Betrachtungen, sowie eine mathematische Formulirung der hier mitgetheilten Beobachtungen müssen wir auf eine spätere ausführlichere Publikation aufsparen. Hier mögen nur noch folgende Bemerkungen ihre Stelle finden.

Die hier mitgetheilten Geschwindigkeitsmessungen unterscheiden sich von analogen z. B. bei der Esterbildung gemachten Beobachtungen wesentlich dadurch, dass die grösste Geschwindigkeit nicht gleich bei Beginn der Reaktion auftritt, sondern erst nach Verfluss eines mehr oder weniger langen Zeitabschnittes. Diese Resultate wären theoretisch unverständlich, wenn die Einwirkung des Broms auf die untersuchten Säuren nur in einem einfachen Substitutionsvorgang bestände, denn unter dieser Voraussetzung müsste das Maximum der Geschwindigkeit bei demjenigen Punkte, bei welchem am meisten reactionsfähiger Moleküle vorhanden sind, d. h. bei Beginn des Erwärmens eintreten. Die Erfahrungen, welche der Eine von uns bei der Einwirkung des

Broms auf Essigsäure gemacht hat, haben jedoch gezeigt, dass der Substitutionsakt kein so einfacher ist, wie man gewöhnlich annimmt, sondern dass die substituirende Wirkung des Broms mit einem Additionsprodukt zusammenhängt, welches letztere wieder an die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure gebunden ist. Die Thatsache, dass das Brom zu seiner Verbindung mit der Essigsäure der Bromwasserstoffsäure bedarf ist wahrscheinlich auf thermische Ursachen zurückzuführen. Eine Erklärung derselben bietet sich aber auch dar, wenn wir das Verhalten des Broms gegenüber dem niedrigsten Gliede der Fettsäurereihe, der Ameisensäure, näher betrachten. Der Mangel an Affinität, welche diese beiden Körper zu einander besitzen, zeigt sich schon äusserlich darin, dass sie sich nicht mit einander vermischen, sondern stets auch nach dem heftigsten Schütteln als zwei getrennte Schichten sich abscheiden. Wie früher gezeigt wurde, tritt jedoch, wenn zu einem solchen nicht mischbaren Gemenge einige Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt werden, allmälig eine Mischung ein, indem, wie wir jetzt wohl annehmen dürfen, die durch die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs entwickelte Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt zu Stande bringt. In dieser Weise können wir uns vorstellen, dass trotz der von jetzt an möglichen Mischbarkeit des Broms mit der Säure, auch bei der Essigsäure und in abnehmendem Grade auch bei den folgenden Homologen derselben eine ähnliche Abneigung gegen das Brom vorhanden ist. Brom- und Essigsäuremoleküle befinden sich zu einander gewissermassen in einem Zustande der Inertie, welcher erst durch die Gegenwart der Bromwasserstoffsäure gehoben zunächst in der Bildung eines Additionsproduktes einen neuen Gleichgewichtszustand erreicht.

In dem Additionsprodukt sind aber die Moleküle Brom und Essigsäure einander näher gebracht und dadurch reaktionsfähiger geworden. Erst von diesem Zeitpunkte an wird daher die Substitution rascher erfolgen d. h. sie tritt in das von uns als zweites unterschiedene Stadium ein. Innerhalb desselben geht die Substitution grösstentheils vor sich, bis einerseits die Verminderung reaktionsfähiger Moleküle, andererseits der jetzt sich bemerkbar machende störende Einfluss der in einer grösseren Zahl auftretenden Bromwasserstoffmoleküle eine Abnahme der Substitutionsgeschwindigkeit — das 3. Stadium der Reaktion — herbeiführt.

Mit dieser Erklärung des Substitutionsvorganges bei den fetten Säuren in Uebereinstimmung sind auch die quantitativen Ergebnisse unserer Untersuchung. Geht bei der Essigsäure das erste Stadium mit der Bildung des Additionsproduktes entsprechend der Gleichung:

$$5\,C_2H_4O_2 + 5\,Br_2 = (C_2H_4O_2 . Br_2)_4 . HBr + C_2H_3BrO_2$$

zu Ende, so müssen bei Beginn des eigentlichen Substitutionsstadiums $\frac{1}{5} = 20$ pCt. der Brommoleküle in Reaktion getreten sein, was sich

in der That auch mit grosser Annäherung aus den Tabellen ergiebt, nach welchen zwischen 15 und 28 pCt. in Reaktion getretener Brommoleküle der Wendepunkt vom langsamen zum raschen Gang eingetreten ist.

Bei den höheren Säuren ist die Verwandtschaft zu dem Brom eine progessiv zunehmende, es wird daher auch immer weniger Bromwasserstoff zur Bildung eines Additionsproduktes nothwendig sein, und so nehmen wir wahr, dass die raschere Substitutionsgeschwindigkeit, bei der Propionsäure schon bei 15 pCt. veränderter Brommoleküle, bei der Normalbuttersäure schon bei 13 pCt. und bei den höheren Säuren noch früher beginnt. Dass hierbei thermische Verhältnisse eine Rolle spielen, und dass zwischen Substitutionswärme und Substitionsgeschwindigkeit ein naher Zusammenhang besteht, ist nicht zu bezweifeln.

Auch die Umsetzungsgeschwindigkeit der gebromten Fettsäuren mit Wasser etc. scheint in einem ähnlichen Verhältniss zu stehen, wie die Bildungsgeschwindigkeit derselben; wenigstens haben vorläufige Versuche die Thatsache als zweifellos ergeben, dass die Brombuttersäure leichter und rascher durch Wasser zerlegt wird, als die Brompropionsäure, und diese wieder rascher als die Bromessigsäure.

Aber nicht bloss von rein theoretischem Interesse sind unsere Versuche. Es lässt sich denselben auch eine praktische Seite abgewinnen. Wir wollen nur daran erinnern, dass die Substitutionsgeschwindigkeit einer Säure eine wichtige Charakteristik derselben abgiebt, welche unter Umständen zur Erkennung und Unterscheidung benutzt werden kann. Es ist hier besonders die verschiedene Anfangsgeschwindigkeit der sekundären Isosäuren gegenüber den primären Säuren hervorzuheben, welche vermuthen lässt, dass eine weitere Ausdehnung unserer Versuche in dieser Richtung (namentlich auf tertiäre Säuren) zu einem allgemeinen und einfachen Unterscheidungsmittel primärer, sekundärer und tertiärer Säuren führen wird.

Ferner führen die hier mitgetheilten Versuche von selbst zu einer verbesserten Methode der Darstellung gebromter Säuren bei niederer Temperatur. Es dürfte genügen das Brom-Säuregemisch vor dem Einschmelzen mit Bromwasserstoff zu sättigen, um die Substitution in einer erheblich kürzeren Zeit und bei niederer Temperatur als unter gewöhnlichen Umständen herbeizuführen, was besonders für die Darstellung der α-Substitutionsprodukte von Werth sein wird. Wir hoffen über die hier angedeuteten Versuche in Bälde weitere Mittheilung machen zu können.

Stuttgart, chemisches Laborat. d. techn. Hochschule, Febr. 1880.

147. W. v. Miller: Ueber neue Farbstoffe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXIIII.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)
(Eingegangen am 18. März.)

Ein eben publicirtes Patent des Hrn. Grässler veranlasst mich, in Kürze die Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, welche vor Monaten begonnen, indess noch nicht zum Abschluss gebracht worden ist.

Der Gegenstand meiner Untersuchung war ein Farbstoff, der unter dem Namen „Biebricher Scharlach“ seit einem halben Jahre auf dem Markte erscheint und der nach seiner Analyse und seinen Spaltungsprodukten der in dem Patentgesuch von Grässler erwähnten Farbstoffklasse angehört, als deren Typus die Verbindung $C_6H_5N=N\cdots C_6H_4N=N\cdots C_6H_4OH$ gelten kann. Der genannte Farbstoff wird offenbar dargestellt, indem man das Säuregelb des Handels, ein Gemenge der verschiedenen Sulfosäuren des zuerst von Griess und Martius dargestellten Amidoazobenzols, diazotirt und mit β-Naphtol combinirt. Damit stimmen die Spaltungsprodukte überein, als welche ich Sulfanilsäure, Amidobenzoldisulfosäure und Phenylendiamin fand. Da das Säuregelb kein einheitliches Produkt ist, so kann auch der daraus dargestellte Farbstoff nicht einheitlich sein und ich fand in der That ein Gemisch von rothen Farbstoffen, denen überdiess ein gelber beigemischt ist, dessen Verhalten und Spaltungsprodukte auf Mandarin hinwiesen. Von den rothen Farbstoffen konnte ich zwei isoliren, deren analytische Zahlen annähernd auf eine Di- und Trisulfosäure einer Verbindung von der Formel $C_6H_5N=N\cdots C_6H_4N=N\cdots C_{10}H_6OH$ stimmten. Ich suchte dieses Handelsprodukt synthetisch darzustellen, indem ich Säuregelb diazotirte und mit β-Naphtol combinirte. Ich erhielt einen rothen Farbstoff von den Eigenschaften des Biebricher Scharlach. Er löste sich wie dieser in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe und zeigte im Wesentlichen die gleichen Spaltungsprodukte.

Eine erschöpfende Untersuchung des Biebricher Scharlachs setzt eine genaue Untersuchung des Säuregelb voraus, die mich eben beschäftigt.

Es zeigt sich also, dass Azoverbindungen, die noch einen primären Ammoniakrest enthalten, sich nochmals diazotiren lassen und da diese complicirten Diazoverbindungen ebenso leicht Phenole fixiren, wie die einfachen, so eröffnet sich die Perspective auf eine endlose Zahl neuer Azoverbindungen. Einzelne derselben befinden sich bereits im Handel. So fabricirt unter anderen die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin schon seit längerer Zeit unter der Bezeichnung Ponceau S extra, SS extra, Farbstoffe, welche dieser Klasse von Azoverbindungen angehören. Von diesen Farbstoffen, welche zuerst von einem Chemiker dieser Fabrik, Hrn. Dr. Pfaff, beobachtet wurden, sind mir bereits

zwei in fast chemisch reinem Zustande zur Untersuchung übergeben. Der eine ist gebildet durch Paarung des diazotirten Amidoazobenzols mit Naphtoldisulfosäure, der andere durch Einführen der Amidoazobenzolsulfosäure an Stelle des Amidoazobenzols in dieselbe Reaktion.

Die Untersuchung wurde wesentlich beschleunigt durch die Mittheilung des Hrn. Pfaff, dass das schon seit Monaten in hiesiger Anilinfabrik fabrikmässig dargestellte, von ihm gefundene Ponceaux S der Einwirkung von diazotirtem Säuregelb auf Naphtoldisulfosäure seine Entstehung verdanke.

Berlin im März 1880.

---

148. H. Schwarz: Ueber einen neuen Farbstoff aus dem Orcin, das Homofluorescein und Derivate desselben.

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Schon im December des Jahres 1878 machte ich die Beobachtung, dass Orcin beim Erwärmen seiner Lösung mit Aetzalkalien und Chloroform sich purpur- dann feuerroth färbt, und dass die Flüssigkeit beim Verdünnen ungemein stark grüngelb fluorescirt. Die Reaktion ist so empfindlich, dass man sich ihrer nicht allein als Nachweis von sehr geringen Orcinmengen, sondern auch sehr vortheilhaft zum Erkennen derjenigen Flechtensäuren bedienen kann, welche bei ihrer Zersetzung Orcin liefern. Man braucht in der That nur ein kleines Bruchstück einer solchen Flechte, z. B. einer Lecanora- oder Roccellaart mit verdünnter Kalilauge und einem Tröpfchen Chloroform längere Zeit in einem Wasserbade zu erwärmen, um beim Verdünnen die grüngelbe Fluorescenz hervortreten zu sehen. Am sichersten geschieht dies, wenn man die Flechte in einem Reagenzrohr mit 5 procentiger Kali- oder Natronlauge einige Minuten kocht, um die Orcinbildung zu vollenden, die klare Flüssigkeit in ein anderes Reagenzrohr abgiesst, das Chloroform zusetzt und das Rohr dann etwa 10 Minuten in ein gelinde kochendes Wasserbad eintaucht und endlich mit Wasser verdünnt.

Bei der Neutralisation und dem Zusatze von Bromwasser bildete sich aus dem fluorescirenden Farbstoffe eine dem Eosin nahestehende Verbindung, deren alkalisch-alkoholische Lösung kirschroth durchsichtig erschien und gelb fluorescirte. Es lag daher nahe, an die Bildung des bekannten Fluoresceïns auf diesem Wege zu denken, obwohl der Reaktionsvorgang nur schlecht mit der Formel desselben in Einklang zu bringen war. Ich machte im Januar 1879 Hrn. A. W. Hofmann brieflich Mittheilung, um mir deren Priorität zu sichern. Die HH. F. Tiemann und E. Helkenberg haben später im 8. Hefte des XII. Jahrganges dieser Berichte S. 999 eine ausge-

zeichnete Arbeit über die Produkte der Einwirkung von Kalihydrat und Chloroform auf Orcin veröffentlicht und darin auch des auftretenden Farbstoffes und seiner Fluorescenz Erwähnung gethan, ohne indessen näher darauf einzugehen, wohl weil bei dem von ihnen angewendeten grossen Ueberschuss an Alkali nur sehr geringe Mengen sich bilden. Da ich damals schon ziemlich weit mit dessen Untersuchung vorgeschritten war, reklamirte ich diese Untersuchung bei Hrn. Tiemann für mich, und bin den betreffenden Herren für die Loyalität, mit der sie dieser Bitte entsprachen, aufrichtig verpflichtet. Ich hatte auf der Naturforscherversammlung in Baden-Baden Gelegenheit, einige vorläufige Mittheilungen zu machen, die ich hiermit vervollständige.

Die Darstellung des Homofluoresceïns als Natriumverbindung.

Die Fluorescenzerscheinung dieses Körpers ist so intensiv, dass man sich leicht über die Menge des durch die eine oder andere Methode erzeugten Farbstoffes täuschen kann. Ich habe ziemlich viel Orcin verbraucht, ehe ich zu einer nur einigermassen befriedigenden Darstellungsart gelangte. Ich wandte zuerst Kalihydrat, Chloroform und Orcin in alkoholischer Lösung an. Beim Erwärmen der in einem Kolben befindlichen Mischung im Wasserbade trat eine lebhafte Reaktion ein, und es schied sich viel Chlorkalium aus, das abfiltrirt und lange mit starkem Alkohol ausgewaschen wurde.

Um das überschüssige Kali zu beseitigen, wurde Kohlensäure eingeleitet. Auch das niederfallende Kaliumcarbonat riss viel Farbstoff nieder und machte langdauerndes Waschen mit Alkohol nöthig. Wurden nun Filtrat und Waschalkohol abdestillirt, der Rückstand fast zur Trockne gebracht und dann mit wenig kaltem Wasser aufgeweicht, so blieb schliesslich ein ziegel-mennigerothes Pulver, unreines Homofluoresceïnkalium zurück, es löste sich eine dunkelbraune Verbindung, welche beim Zusatz von Säuren, einen flockigen, braunen Niederschlag, ähnlich dem Eisenoxydhydrat, ergab. Dieser braune Körper widerstand bisher allen Bemühungen, daraus eine krystallirbare Substanz zu isoliren. Er schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem braunschwarzen Harze, das im trocknen Zustande einen metallisch-grünen Oberflächenreflex zeigt. Es besitzt nur schwach sauren Charakter und wird aus einer alkalischen Lösung schon durch Zusatz von Chlorammonium gefällt. Beim Erhitzen in einer Retorte bläht er sich stark auf, es destillirt etwas Orcin über, und es hinterbleibt viel glänzende, aufgeblähte Kohle. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung beim Kochen entfärbt, zieht aber mit grösster Begierde unter Braunfärbung wieder Sauerstoff aus der Luft an, worin sie kaum von pyrogallussaurem Kali übertroffen wird. Lässt

man die ursprüngliche Lösung an der Luft stehen oder eindampfen, so färbt sie sich immer dunkler, was sich auch in den Nuancen der Fällung durch Säure zeigt.

Ich war lange der Meinung, es sei dieser Substanz noch Homofluoresceïn beigemengt, weil die Lösung beim Verdünnen noch grünlich fluorescirt, und suchte auf die verschiedenste Art, durch Lösen in Alkali oder Eisessig, durch Fällen der alkalischen Lösung mittelst Chlorcalcium, Bleizucker, Bleiessig etc. eine Trennung zu erzielen, erhielt indessen meist nur Spuren von Homofluoresceïn. Wenn wirklich erhebliche Mengen Homofluoresceïn dem Säureniederschlage beigemengt sind, was sich dann durch röthere Farbe des Niederschlags und geringere Neigung, harzartig zusammenzubacken, zu erkennen giebt, verfährt man zur Trennung zweckmässig auf folgende Art.

Man fügt zu der alkalischen Lösung Salmiak, filtrirt den entstehenden braunen Niederschlag ab, und dampft das helle, stark fluorescirende Filtrat im Wasserbade ab, wobei sich unter Verflüchtigung von Ammoniak das etwa vorhandene Homofluoresceïn abscheidet (s. u.). Als ich der alkoholischen eine wässrige Kalilösung substituirte, erhielt ich ebenfalls nur eine unbedeutende Ausbeute an Homofluoresceïn. Ein viel günstigeres Resultat lieferte eine verdünnte Lösung von Natronhydrat. Es bildet sich dann bei richtiger Durchführung des Processes ein gut krystallisirendes Natronsalz, das in überschüssigem Natron und in der durch die Reaktion entstehenden Chlornatriumlösung fast unlöslich ist. Selbst wenn man der mit Kalihydrat erhaltenen Reaktionsflüssigkeit nachträglich Chlornatriumlösung zusetzt, krystallisirt die Natronverbindung heraus, ein dem Aussalzen der Kaliseife analoger Vorgang.

Trotz mannigfacher Modificationen auch dieser Natronmethode habe ich nicht mehr als 20—25 pCt. des angewendeten Orcins an Homofluoresceïnnatrium erhalten können. Der Grund hiervon liegt wohl darin, dass bei längerer Dauer der Operation und energischerer Einwirkung der Reagentien sich jener braune Körper auf Kosten des Homofluoresceïns bildet, dass etwa von letzterem nahezu so viel zerstört wird, als sich andererseits aus dem Orcin bildet, und dass daneben alle die Produkte entstehen, welche durch Tiemann und Helkenberg aufgefunden wurden. Durch Berührung mit der Luft scheint die Bildung des braunen Körpers, durch Natronüberschuss und concentrirte Lösungen die Tiemann und Helkenberg'sche Reaktion befördert zu werden. Mit viel starker Natronlauge und durch heftiges Kochen erhält man nur Spuren von Homofluoresceïn.

In dem braunen Filtrat, welches auch beim längeren Erwärmen mit Chloroform kein Homofluoresceïn mehr bildet, ist immer noch unverändertes Orcin vorhanden, das durch Ansäuren, Abfiltriren des

braunen Körpers und Ausschütteln mit Aether, eventuell auch durch Abdampfen des Filtrats zur Trockne und trockne Destillation wiedergewonnen und von Neuem verwendet werden kann.

Das relativ günstigste Resultat erhielt ich bei genauer Einhaltung folgender Verhältnisse. 10 g Orcin werden in einem Kolben in 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung gelöst, 80 ccm einer zehnprocentigen Aetznatronlösung und 6—8 ccm Chloroform zugesetzt und auf dem Wasserbade bei kleiner Flamme zum gelinden Sieden erwärmt. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen. In die eine Durchbohrung passt das Rohr des Rückflusskühlers, durch die andere geht ein Gasleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens, mittelst dessen man Wasserstoff durch den Apparat leitet. Dies ist zwar nicht absolut nöthig, doch scheint bei Luftzutritt rascher eine Dunkelfärbung einzutreten. Der Zusatz von einigen Kubikcentimetern Ligroin, das auf der Flüssigkeit schwimmt, scheint ebenfalls die rasche Bräunung zu verhindern. Man regelt die Flammen unter dem Wasserbade so, dass nur ein gelindes Sieden unterhalten wird und das im Kühlrohr condensirte Chloroform regelmässig zurücktropft. Die Flüssigkeit färbt sich rasch kirschroth, dann allmählig feurigroth und beginnt endlich nach 10—15 Minuten sich durch die Bildung feiner rothen Nadeln zu verdicken. Wenn dieser Absatz nicht mehr merklich zunimmt, unterbricht man die weitere Wärmezufuhr, lässt rasch erkalten und filtrirt mit Hülfe einer Saugpumpe ab. Wenn man den Rückstand auf dem Filter zuerst mit einer reinen, concentrirten Chlornatriumlösung, dann mit wenig kaltem Wasser wäscht, so erhält man den Körper nahezu rein. Wenn man das Filtrat in den Kolben zurückbringt, noch etwas Natronlösung und Chloroform zusetzt und längere Zeit erwärmt, so erzielt man meist noch eine zweite und dritte Krystallisation; die letztere ist meist dunkelroth gefärbt, erscheint körniger und ist sehr unrein. Durch Auflösen in wenig heissem Wasser und Erkalten erhält man die Krystalle vollkommen rein und von schön rother Farbe. Bei langsamer Ausbildung erscheinen sie dunkler, derber, und zeigen besonders unter der Flüssigkeit stahlblaue Reflexe. Beim Trocknen in höherer Temperatur nimmt die Substanz unter Verlust von Krystallwasser eine fast schwarzrothe Färbung an. Bringt man aufs Neue Wasser hinzu, so tritt wieder die zinnoberrothe Färbung ein. Wenn man diese reinen, getrockneten Krystalle nachträglich wieder in Wasser zu lösen versucht, so erscheint die Flüssigkeit etwas trübe, klärt sich aber sofort nach Zusatz weniger Tropfen sehr verdünnter Natronlauge. Durch einen stärkeren Zusatz von letzterer, ebenso durch Kochsalzlösung werden selbst verdünntere Lösungen der Krystalle zur Krystallisation gebracht. Zur Erkennung dieser und anderer feiner Krystalle der weiter unten zu erwähnenden Derivate und zur Unter-

scheidung von ähnlich gefärbten, amorphen Niederschlägen zeigte sich ein Polarisationsmikroskop (von Zeiss in Jena) sehr geeignet, indem selbst undeutliche Krystalle im Gesichtsfelde aufleuchten, wenn man dasselbe durch Drehen des mit dem Okular verbundenen Analysatornicols verdunkelt, was bekanntlich eintritt, wenn die Schnittebenen des Nicols sich kreuzen. Diese Krystalle des Homofluorescein-Natriums und vieler der übrigen Derivate gehören zu den hübschesten Präparaten für das Polarisationsmikroskop.

Bei mässiger Vergrösserung schon erscheinen die Krystalle des Homofluoresceïnnatriums als feine, oft ziemlich lange, gelbrothe Nadeln, die oft zu Zwillingen in Form eines Andreaskreuzes verwachsen sind, sich auch in der Form eines Federbusches gruppiren.

Die einigermaassen concentrirte, wässrige oder alkoholische Lösung des Salzes ist feurig rothgelb gefärbt. Die gelbgrüne, vollkommen an Uranglas erinnernde Fluorescenz tritt am besten bei sehr starker Verdünnung hervor. 1 mg genügt, um 1—2 l Wasser stark fluoresciren zu lassen. In dieser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte hellgelb. Treibt man die Verdünnung noch weiter, so fällt die gelbe Durchschnittsfarbe weg und die immer noch bestehende Fluorescenz wird ins rein Grüne nuancirt. Sie wird von allen löslichen Salzen des Homofluoresceïns getheilt. Das Silbersalz z. B., welches beim Vermischen einer Lösung des Natriumsalzes mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber in dunkeln, röthlichen Flocken herausfällt, ist immerhin löslich genug, um das Waschwasser andauernd grün fluoresciren zu lassen.

Das Homofluoresceïnnatrium diente als Rohstoff für die folgenden Körper.

Homofluoresceïn.

Wenn eine nicht allzuverdünnte Lösung des Natriumsalzes mit irgend einer Säure, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure versetzt wird, so tritt eine feinpulvrige Fällung ein, deren Farbe bei selbst viel Essigsäure immer roth, bei starkem Ueberschuss von starker Salz- oder Schwefelsäure dagegen gelb ist. Es bildet sich dann eine lockere Verbindung von Homofluoresceïn mit der betreffenden Säure, die indessen durch Verdünnen und Erwärmen zerlegt wird, wobei die gelbe in eine dunkelrothe Farbe übergeht. Trocknes Natriumsalz, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, giebt beim Erkalten glänzend gelbe Nädelchen und Flitter, welche indessen beim Trocknen Säure verlieren und bräunlichroth werden. Vom Diorcinphtaleïn ist es bekannt, dass es mit Säuren rothe Verbindungen giebt, während die reine Substanz hellgelb erscheint. Hier findet also gerade das Umgekehrte statt. Um das Fluoresceïn zu erhalten, wendet man zur Zersetzung Essigsäure an und krystallisirt es auch aus einem grossen Ueberschusse

heissen Eisessige. Freilich muss man auf 1 Thl. Homofluoresceïnnatriums mindestens 150 Thl. Eisessig anwenden. Man löst am besten das reine Natriumsalz in möglichst wenig heissem Wasser, setzt heissen Eisessig zu und kocht, bis Alles gelöst ist. Da leicht Spuren davon ungelöst bleiben, so filtrirt man durch ein Faltenfilter, das im Dampfe des Filtrats selbst erhitzt wird und lässt langsam abkühlen. Man erhält auf diese Art das Homofluoresceïn oder vielmehr eine lockere Essigsäureverbindung desselben in Gestalt dunkelrother, metallisch grün glänzender Nadeln und Blättchen, fast vom Aussehen des Murexids. Die exsiccatortrockene Substanz lässt bei 100° C. 32.0 pCt. Essigsäure entweichen, nimmt dabei eine dunklere, fast schwarzrothe Farbe an und ist dann reines Homofluoresceïn. In dieser Farbe, ebenfalls rein, indessen in unscheinbareren, nur mikroskopischen Krystallen erhält man es auch, wenn das Natriumsalz mit Salmiak versetzt und die von Spuren des braungelben, amorphen Körpers abfiltrirte, hellrothgelbe Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft wird. Es bildet sich sicher zuerst Homofluoresceïnammonium, das aber an der Luft oder über Schwefelsäure, am raschesten aber beim Abdampfen Ammoniak verliert und das Homofluoresceïn am Rande der Schaale und an der Oberfläche in metallisch grün schillernden Häutchen ausscheidet, die unter dem Mikroskop derbe, rothbraun durchscheinende Krystallkörner darstellen. Das auf eine dieser Arten erhaltene Homofluoresceïn ist in Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig wenig, in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol etc. gar nicht löslich. Die Alkalien und Erdalkalien lösen es unter Salzbildung ziemlich leicht mit starker Fluorescenz der Lösungen. Beim Erhitzen bläht es sich auf, giebt viel rückständige Kohle und wenig Destillat, das Orcin zu enthalten scheint. Wegen des kohligen Rückstandes ist die Elementaranalyse mit schliesslichem Sauerstoffstrom durchzuführen. Die Substanz wurde im Schiffchen ins Verbrennungsrohr eingeführt, mittelst starker Asbestpfropfen isolirt und das übrige Rohr mit gekörntem, fast glühendem Kupferoxyd gefüllt. No. I. und II. der Analyse wurde mit den Krystallen aus der Essigsäure, No. III. mit solchen der Ammonmethode ausgeführt. Die ersteren verloren exiccatortrocken bei 100° 31.56 bis 31.75 pCt., letztere sehr wenig. Die Substanz war bei 100° C. bis zur Constanz getrocknet.

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	nach $C_{23}H_{18}O_5$	
C	73.49	73.50	73.37	C_{23}	73.74
H	4.83	4.95	4.75	H_{18}	4.81

Essigsäureverlust beim Trocknen, nach $C_{23}H_{18}H_5 + 3\,C_2H_4O_2$

31.56 31.75 $3\,(C_2H_4O_2) = 32.45$

Die Formel $C_{23}H_{18}O_5$ repräsentirt ein Fluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_5$, in dem 3 Wasserstoffatome durch 3 Methylgruppen substituirt sind.

Man sollte den Körper demnach Trimethylfluoresceïn oder vielleicht Dioreinmethylphtaleïn benennen, doch ziehe ich es vor, um vor allem für die complicirteren Derivate ein kürzeres Wort zu gewinnen, den Namen Homofluoresceïn anzuwenden.

Die Substanz entsteht aus dem Orcin, indem sich zu 3 Mol. Orcin 2 CO-Gruppen addiren und 3 Moleküle Wasser abgeschieden werden.

$$3\,(C_7\,H_8\,O_2) + 2\,CO - 3\,H_2\,O = C_{23}\,H_{18}\,O_5$$

Die 2 CO-Gruppen werden von $2\,CHCl_3$ geliefert.

$$CHCl_3 + 3\,NaOH = 3\,ClNa + 2\,H_2\,O + CO$$

Die rationelle Formel ist

$$C_7\,H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + \begin{matrix}C_7\,H_6\,O\\C_7\,H_6\,O.\end{matrix}$$

Das erste Glied repräsentirt den Rest von Methylphtalsäureanhydrid, die beiden letzteren Glieder von 2 Mol. Orcin.

Es ist auffallend, dass durch diese Aufnahme von 3 Methylgruppen in das Molekül des eigentlichen Fluoresceïns die optischen Eigenschaften desselben so wenig verändert werden, während der Eintritt von nur 2 Methylgruppen Orcinphtaleïn die grüne Fluorescenz z. B. vollkommen vernichtet. Als ich, um das in der Reihe noch fehlende Glied Monomethylfluoresceïn zu erhalten und in Beziehung auf Fluorescenz zu prüfen, ein Gemenge von 1 Mol. Phtelsäureanhydrid, 1 Mol. Orcin und 1 Mol. Resorcin mit concentriter Schwefelsäure auf 180° erhitzte, konnte Hr. Pastronich aus der Schmelze durch Auswaschen, Lösen in Alkali und fractionirtes Fällen mit Säure erst Orcinphtaleïn, dann gewöhnliches Fluoresceïn, aber kein charakteririrtes Monomethylfluoresceïn darstellen.

Nach dem Erkennen des Bildungsvorganges habe ich noch andere Wege zur Gewinnung des Homofluoresceïns eingeschlagen, ohne indessen bisher günstige Resultate zu erhalten. Um die CO-Gruppe zuzuführen und Wasser zu entziehen, löste ich Orcin in concentrirter Ameisensäure und fügte unter Abkühlung Phosphorsäureanhydrid zu. Es sollte folgende Umsetzung eintreten: $2\,CH_2\,O_2 + 3\,C_7\,H_8\,O_2 = C_{23}\,H_{18}\,O_5 + 5\,H_2\,O$. Es entstand eine braune Färbung, und setzte sich beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag ab, der sich in der That mit gelbgrüner Fluorescenz in Alkali löste, aber nicht krystallinisch war und auch nicht das charakteristische Natronsalz lieferte. Als concentrirte Ameisensäure und Orcin in ein Glasrohr eingeschmolzen und auf 130° C. erhitzt wurden, sprang das Rohr bei zwei Versuchen. Die Bruchstücke waren gelb gefärbt und gaben mit Alkali die grüngelbe Fluorescenz. Es konnte die Addition von der CO-Gruppe auch mittelst Oxalsäure zu erzielen sein.

$$3\,(C_7\,H_8\,O_2) + 2\,(C_2\,H_2\,O_4) = C_{23}\,H_{18}\,O_5 + 2\,CO_2 + 5\,H_2\,O.$$

Es wurden daher 2 Thl. Orcin, 4 Thl. getrocknete Oxalsäure und 8 Thl. concentrirte Schwefelsäure gemischt und im Oelbad auf 150° C. erhitzt.

Es trat starkes Aufschäumen ein und durch Wasser wurden dann braungelbe Flocken gefällt, die sich mit violetter Farbe in Alkali lösten. Die Lösung fluorescirte nur schwach grün; durch Brom wurde kein Eosin gebildet. Ich behalte mir vor, diese Versuche weiter zu verfolgen.

Die Salze des Homofluoresceïns.

Um die Grösse des Moleküls des Homofluoresceïns zu bestimmen, lag es nahe, die Salze desselben der Analyse zu unterwerfen.

Obwohl einige derselben gut krystallisiren, lieferte die Bestimmung der basischen Bestandtheile meist zu niedrige Zahlen, weil selbst die aus alkalischer Lösung krystallisirten Salze, wegen der schwach sauren Beschaffenheit des Homofluoresceïns schon beim Auswaschen in ein Gemisch von sauren und basischen Salzen zerfallen, resp. Homofluoresceïn abscheiden. Die Verbindungen des Homofluoresceïns mit Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium, Barium, Strontium und Magnesium sind sämmtlich löslich und krystallisirbar in feinen, rothen, rothgelben, beim Barium rothbraunen Nadeln mit gelbem, metallischem Reflex. Die Lösungen fluoresciren sämmtlich mehr oder weniger grüngelb. Sie wurden grösstentheils durch directes Zusammenbringen der Bestandtheile, theilweise auch durch Vermischen der Lösung des Natriumsalzes mit Barium-, Strontium- und Calciumchlorid und Magnesiumsulfat erhalten. Das Barytsalz wurde übrigens auch direct aus Orcin, Barytwasser und Chloroform dargestellt. Das Ammonsalz konnte nur durch Stehenlassen einer Lösung des Homofluoresceïns in wenig starker Ammoniakflüssigkeit über Aetzkalk krystallisirt erhalten werden, ging aber beim Stehen über Schwefelsäure, beim Erwärmen, endlich besonders leicht beim Abdampfen der verdünnten Lösung unter Entweichen von Ammoniak in die freie Säure zurück. Man konnte übrigens auch das Ammonsalz aus seiner Lösung durch Salmiak fällen.

Die Verbindungen des Homofluoresceïns mit Blei, Zink, Eisen, Kupfer u. s. w. wurden durch Zusatz der entsprechenden neutralen Metallsalze zur Lösung des Natriumsalzes als rothe, flockige Niederschläge erhalten. Die Silberverbindung wird in dunkelrothen, voluminösen Flocken gefällt; das Filtrat und das Waschwasser zeigen indessen immer noch die grüne Fluorescenz, was auf eine, wenn auch geringe Löslichkeit deutet. Als das Waschwasser in einer blanken Platinschaale vorsichtig abgedampft wurde, schied sich die gelöste Silberverbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Rande als schwarzrothes Pulver aus; der Boden der Schaale aber erschien nach dem Ausspülen wie galvanisch verkupfert, was von einer unendlich dünnen, fest adhärirenden Schicht des Silbersalzes herrührte.

Das Kaliumsalz ist bedeutend löslicher als das Natriumsalz; es krystallisirt beim langsamen Verdampfen der Lösung in etwas dunkleren und derberen Krystallen heraus, wird durch Kaliüberschuss ebenfalls gefällt, geht aber durch Zusatz von Aetznatron und Chlornatrium in das bekannte Natriumsalz über.

Das Lithiumsalz aus Lithiumcarbonat und freiem Homofluoresceïn, krystallisirt bei langsamer Verdunstung in röthlich gelben Nadeln.

Das beim langsamen Erkalten heraus krystallisirende Barytsalz ist eine der schönsten Homofluoresceïnverbindungen. Es bildet glänzende Nädelchen und Schüppchen von braunrother Farbe mit goldigem Reflex. Beim scharfen Trocknen entweicht Krystallwasser, die Farbe wird dunkler und der Glanz ändert sich ins Kupferartige. Auch das Magnesiumsalz krystallisirt gut; das Calciumsalz erscheint flockig, ist aber immer noch mikrokrystallinisch. Das Silbersalz nimmt beim Trocknen, wobei es sehr zusammenschrumpft, ebenfalls eine metallisch grüne Oberflächenfarbe an.

Das Natrium-, Barium- und Silbersalz wurden der Analyse unterworfen. Das aus reinem Wasser umkrystallisirte, exsiccatortrockne Natriumsalz verlor bei 100° C. Krystallwasser, indem es dabei schwarzroth wurde. Um das Homofluoresceïn nicht zu verlieren, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Homofluorescin abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, scharf geglüht und gewogen. Das exsiccatortrockne Salz ergab so:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{46}H_{38}Na_2O_{10} + 6H_2O$
H_2O	11.35	11.02	—	11.71
Na	8.85	8.86	8.77	8.47

Es liegt demnach eine Verbindung des sauren mit dem neutralen Salze $C_{23}H_{17}NaO_5 + C_{23}H_{16}Na_2O_5$ vor.

Die von mir erwähnte, unklare Lösung des Salzes in Wasser hellte sich erst bei Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge auf. 0.650 g Natriumsalz, bei 100° C. getrocknet, brauchten zur Klärung der Lösung 0.8 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Natronlösung.

Vorhanden im Salze . . .	0.057 Na
Zugesetzt zur Klärung . .	0.0184 "
	0.0754 Na.

Dies giebt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}Na_2O_5$
Na	11.60	11.00,

also genügende Uebereinstimmung.

Das Bariumsalz, bei 100°C. getrocknet, mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Weisswerden geglüht, für das exsiccatortrockne Salz:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{28}H_{16}BaO_5 + 8H_2O$
H_2O	10.72	10.88	9.56
Ba	20.92	21.24	22.18.

Das Silbersalz, bei 100° C. getrocknet, gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{16}Ag_2O_5$
Ag	34.34	36.73.

Es mochte dem Niederschlag etwas Homofluorescein beigemischt sein. Diese Analysen beweisen genügend, dass das Molekül des Homofluoresceïn die angegebene Grösse besitzt, aber 2H gegen 2R' oder R'' austauschen lässt, was den zwei darin enthaltenen, nicht an die CO-Gruppe gebundenen Orcinresten entspricht.

Derivate des Homofluoresceïns.

Das Homofluoresceïn giebt mit Brom und Jod auf's Leichteste dem Eosin ähnliche Brom- und Jodhomoeosine und deren Salze. Es lässt sich daraus auch eine Nitro-, Acetyl-, Nitrodiazoamidoverbindung, eine Amidoverbindung und endlich eine der Isopurpursäure analoge Cyaminverbindung ableiten, die sämmtlich weiter unten besprochen werden sollen.

Durch Reduktionsmittel in alkoholischer Lösung, wie Zinkstaub oder Natriumamalgam scheint ein farbloses Homofluoresceïn gebildet zu werden, wenigstens wird die Lösung des Natriumsalzes dadurch entfärbt, die gelbgrüne Fluorescenz verschwindet und bei der Uebersättigung mit Säure fällt ein heller, flockiger Niederschlag, der indessen schon beim Trocknen an der Luft durch Oxydation sich röthet und sich dann wieder mit grüner Fluorescenz in Alkali löst. Natürlich bewirkt der Zusatz von Oxydationsmittel, wie Chamäleonlösung, sofort die Rückverwandlung in Homofluoresceïn. Der Versuch, durch eine Elementaranalyse die Umwandlung in Homofluoresceïn zu verfolgen, unterblieb als aussichtslos.

Durch energisch eingreifende Oxydationsmittel wird das Homofluoresceïn bleibend zerstört. Setzt man zu einer Natronsalzlösung Kaliumdichromat, so erfolgt, indem sich die Chromsäure des Natriums bemächtigt, eine rothe Fällung von Homofluoresceïn. Fügt man dann verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmt, so tritt Reduktion zu Chromoxyd ein, das Homofluoresceïn wird zerstört und eine Uebersättigung mit Alkali ruft die grüne Fluorescenz nicht wieder hervor. Aehnlich wirkt das übermangansaure Kali, das sowohl in saurer als in alkalischer Lösung entfärbt wird, indem auch hier die Fluorescenz verschwindet. Möglicherweise wird Orcin regenerirt. Durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung des Natronsalzes wird zuerst Homofluoresceïn gefällt, das bei weiterer Einwirkung des Chlors hellgelb

wird. Es löst sich dann in Alkali mit braunrother Farbe, ohne alle Fluorescenz. Das saure Filtrat ist farblos, der Niederschlag löst sich leicht in Alkohol, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Exsiccator harzartige, chlorhaltige Tröpfchen, von wenig versprechendem Aussehen. Ich muss eine nähere Untersuchung dieser Oxydationsprodukte auf eine spätere Zeit verschieben.

Die Bromhomoeosine bieten durch die ihnen eigenthümlichen Farbenerscheinungen eine weitere interessante Analogie mit den gleichen Derivaten des eigentlichen Fluoresceïns. Das Homofluoresceïn bildet auf das Leichteste zwei Eosine, indem es 6, aber auch 4 Atome Brom aufnimmt. Beide zeigen in alkoholischer, schwach alkalischer Lösung die kirschrothe Durchsichtsfarbe des Eosins, welche beim Verdünnen und in dünnen Schichten rein rosenroth erscheint, und eine hellgelbe Fluorescenz, welche indessen weniger intensiv ist, als die grüne der bromfreien Substanz. Zur Darstellung löst man das Natronsalz des Homofluoresceïns entweder in kochender Essigsäure oder in heissem, absoluten Alkohol und fügt dann die berechnete Menge Brom in Eisessig gelöst zu. Wendet man dabei einen Bromüberschuss an, so fällt das Hexabromhomoeosin heraus. Beschränkt man sich auf 8 Atome Brom, so erhält man das Tetrabromhomoeosin; geht man darüber hinaus, so erhält man Mittelprodukte mit schwankendem Bromgehalte. Es ist dies leicht erklärlich, da beide Verbindungen im Aussehen und Verhalten einander sehr nahe stehen, und da an eine Trennung und Reinigung durch Umkrystallisiren, wegen der Schwerlöslichkeit der freien Verbindungen in den sonst angewendeten Lösungsmitteln nicht zu denken ist.

Wenn man zu der kalten Homofluoresceïnlösung Brom zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und fast augenblicklich fällt ein mehr oder weniger feurig roth gefärbter Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop sich aus äusserst feinen, mattrothen Nadeln bestehend zeigt, welche bei gekreuzten Nicols grünlich erscheinen und schön leuchten. Will man einigermaassen besser ausgebildete Krystalle erhalten, so muss man zur Lösung des Natriumsalzes sehr viel starke Essigsäure anwenden, dieselbe kochend filtriren, das Brom selbst in viel heisser Essigsäure lösen und nach raschem Mischen beider Lösungen sehr langsam abkühlen lassen. Man erhält dann rothbraune Blättchen mit metallischem Reflex, die dem Homofluoresceïn ähneln. Das von demselben abdestillirte Filtrat hinterlässt noch eine kleine Menge derselben. Als ich einmal mit ungenügender Menge Brom gefällt, erhielt ich bei weiterem Bromzusatze zu dem sehr verdünnten Filtrat ein Homoeosin in fast goldig erscheinenden Blättchen.

Zur Brombestimmung habe ich verschiedene Methoden angewendet, so die Verbrennung mit Aetzkalk im Glasrohr, das Eindampfen mit reinem Aetznatron (aus Natrium) und schliessliches Schmelzen mit

wenig Salpeter, die Vollhardt'sche Methode im Porcellantiegel mit Soda und Salpeter, die Carius'sche Methode, auch im offenen Kolben am Rückflusskühler, endlich die Methode von Schiff mit Soda und Kalk in zwei in einander gesetzten Platintiegeln. Die letztere Methode habe ich sehr bequem und genau gefunden. Meist wurde mit gemessenen Quantitäten von $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung gefällt, das Bromsilber gewogen und im Filtrat der Silberrest mittelst Rhodanammon zur Controle ermittelt. Ich gebe untenstehend die Analysenresultate:

I. Hexabromhomoeosin.

a) Das Homofluoresceïnnatrium in Alkohol gelöst, Bromüberschuss in essigsaurer Lösung kalt zugesetzt, pulverförmig, Kalkverbrennung.
b) Dieselbe Substanz nach Schiff.
c) - - - Vollhardt.
d) Aus viel kochender Essigsäure erhaltene Nädelchen, hochroth, Vollhardt.
e) Glänzende Blättchen aus der Mutterlauge durch mehr Brom, Schiff.
f) Organische Verbrennung mit chromsaurem Blei der Substanz a.
g) - - - - - - - d.

	Gefunden							Berechnet für			
	a	b	c	d	e	f	g	$C_{23}H_{16}Br_6O_5$		$C_{23}H_{14}Br_6O_5$	
C	—	—	—	—	—	32.72	32.75	C_{23}	32.39	C_{23}	32.47
H	—	—	—	—	—	1.85	2.14	H_{16}	1.87	H_{14}	1.65
Br	56.52	56.93	57.25	56.33	56.78	—	—	Br_6	56.34	Br_6	56.47
								O_6	9.38	O_5	9.41.

Beide Formeln sind Ableitungen des Tetrabromhomoeosins, $C_{23}H_{14}Br_4O_5$, zu dem sich bei der ersten Formel 2 Moleküle Bromwasserstoff, nach der zweiten 2 Bromatome addiren.

Ich möchte mich für die zweite Formel aussprechen, da dieses Hexabromprodukt sich nur bei einem gewissen Bromüberschusse bildet, während die Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff auch bei nur 8 Atomen Brom möglich ist.

II. Das Tetrabromhomoeosin liegt in den oben erwähnten braunrothen, dem Homofluoresceïn ähnlichen Blättchen vor.

Es wurde nun das Brom bestimmt a) mit Natriumhydroxyd und Kaliumnitrat, b) nach Schiff, c) war ein aus kälterer Eisessiglösung durch genau 8 Atome Brom gefälltes, krystallinisches, rothes Pulver.

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{14}Br_4O_5$
	a	b	c	
Br	47.24	46.87	47.44	46.38 pCt.

Es ist schwer, einen kleinen Bromüberschuss zu vermeiden, so dass in anderen Präparaten 49—50 pCt. Brom gefunden wurden, was eben von einer Beimengung von Hexabrombomoeosin herrührt.

Das eigentliche Eosin liefert durch Bindung von Natron bekanntlich ein in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliches, beim Verdunsten in grösseren, metallisch grün glänzenden Körnern (Würfel, Octaëder?) krystallisirendes Salz.

Bei den Homoeosinen stellen sich diese Verhältnisse wesentlich anders. Sowohl die Hexa- als die Tetrabromverbindung sind nur dann in Aetzalkali löslich, wenn man jeden Ueberschuss desselben sorgfältig vermeidet. Die Fällbarkeit des Homofluoresceïnnatriums durch Alkaliüberschuss, durch Chlor- oder Bromnatrium zeigt sich bei den Homoeosinen in sehr verstärktem Grade. Die Natriumverbindung wird so als fahlrother, lockerer, flockiger Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop als ein Conglomerat von feinen, hellrothen Nädelchen erscheint. Am besten verfährt man bei der Darstellung in folgender Art:

Das frisch gefällte, gut ausgewaschene Homoeosin wird in Alkohol suspendirt, mässig erwärmt und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlösung die vorhandene Trübung aufgehellt. Es resultirt dann eine in dünnen Schichten kirschroth durchsichtige, schön gelb fluorescirende Flüssigkeit, aus der beim Erkalten das Natriumsalz in mikroskopischen, mattrothen, beim Trocknen auf dem Filter sich verfilzenden Nädelchen herauskrystallisirt. Ihr Bild im Polarisationsmikroskop ist sehr elegant; bei parallelen Nicols sind sie mit grünlicher Farbe durchsichtig, bei gekreuzten Nicols hellroth glänzend. Sowohl aus der Hexa- als der Tetrabromverbindung konnte nur das Tetrabrombomoeosinnatrium erhalten werden.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{12}NaBr_4O_5 + 4H_2O$
H_2O	9.41	9.60	9.18 pCt.

Im bei 100° getrockneten Salze:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{12}NaBr_4O_5$
Br	44.49 pCt.	Br_4	44.93 pCt.
Na	3.05 -	Na	3.20 - .

Aus der Lösung des Natronsalzes wird durch Säuren Tetrabrombomoeosin sofort als rothes Pulver gefällt. Wenn man die noch stark gefärbte Flüssigkeit, aus der sich das Natriumsalz abgeschieden, mit einem Ueberschuss von Natron versetzt, so fällt eine weitere Menge unreinen Homoeosinsalzes heraus. Wenn man schliesslich den Alkohol abdestillirt, so färbt sich der Rückstand bräunlich; es lässt sich ein Gehalt an Bromnatrium nachweisen, und es tritt sogar beim Verdünnen eine schwach grüne Fluorescenz auf, als ob Homofluores-

cein regenerirt wäre. Durch erneuten Bromzusatz wird wieder rothes Homoeosin gefällt. Man weiss vom gewöhnlichen Eosin, dass auch hier wechselnde Brommengen aufgenommen werden, und dass die Nuance desselben um so röther ist, je gröseer sein Bromgehalt sich herausstellt.

Brombestimmungen mit den aus den Mutterlaugen erhaltenen Präparaten gaben sehr wechselnde, zwischen 38.0—30.7—17.8 pCt. schwankende Brommengen. Durch Natriumamalgam war ebenfalls eine Entbromung, indessen nur langsam und unvollkommen, herbeizuführen.

Trijodhomoeosin.

Wenn eine wässrige Lösung des Homofluoresceïnnatriums mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in der Kälte versetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel; es setzen sich schwärzliche Flocken ab, die unkrystallinisch erscheinen. Wird die Flüssigkeit nun erwärmt, so wandelt sich die Farbe vom Boden aus in Roth um, das um so brillanter erscheint, je mehr Jod zugesetzt wurde. Das Filtrat enthält freies Jod, auch entweicht Joddampf beim Erwärmen; die Flüssigkeit reagirt von gebildetem Jodwasserstoff schwach sauer.

Man kann auch eine abgewogene Menge Jod in verdünntem Alkali lösen, das Homofluoresceïnnatrium zusetzen und mit Essigsäure ansäuern. Der Niederschlag erscheint nach dem Trocknen mattroth und mikrokrystallinisch. Durch Auskochen mit Alkohol wird die Farbe etwas intensiver. Auch die essigsaure Lösung des Homofluoresceïns giebt, mit einer essigsauren Jodlösung versetzt, die schwarzen, rundlich aggregirten Flöckchen, die beim Erhitzen unter Jodabgabe roth werden. Ob es sich hier um eine lockere Verbindung, die durch Erhitzen in Jod und die rothe Substanz zerfällt oder nur um Flächenanziehung des freien Jods handelt, konnte nicht entschieden werden. Erfolgt der Jodzusatz zu heissen Lösungen, so tritt die Bildung der schwärzlichen Flocken gar nicht ein.

Um genau bemessene Jodmengen zuzusetzen, verwendete ich eine $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung der Maassanalyse. Es wurden so, wie beim Brom, 8 und 12 Atome Jod angewendet. Wenn auch im letzteren Falle der Niederschlag etwas röther erschien, so blieb immer noch viel Jod frei und der mit mehr Jod erhaltene, rothe Körper zeigte sich in seiner Zusammensetzung mit dem identisch, bei welchem weniger Jod angewendet wurde. Die Jodbestimmungen nach Carius, Vollhardt, Schiff ausgeführt, lehrten, dass hier ein Trijodhomoeosin vorliege.

a) Substanz mit überschüssigem Jod in Alkali gelöst, dann Essigsäure; Niederschlag zuletzt mit Alkohol ausgekocht; Aufschliessung nach Carius, b dieselbe Substanz, Aufschliessung nach Vollhardt.

b) Substanz mit 12 Atomen Jod in Jodkalium dargestellt; Niederschlag gut ausgewaschen, Aufschliessung nach Schiff.

d) Darstellung mit nur 8 Atomen Jod in Jodkalium, Aufschliessung nach Carius.

e) Darstellung aus Essigsäure mit 8 Atomen Jod in essigsaurer Lösung; Aufschliessung nach Vollhardt. Alle bei 120° C. getrocknet.

	Gefunden					Berechnet
	a	b	c	d	e	für $C_{23}H_{12}J_2O_5$
J	50.95	50.75	50.40	48.87	48.00	50.66 pCt.

Es scheint nach d und e, dass ein gewisser Jodüberschuss dazu gehört, um selbst das Trijodhomoeosin zu bilden.

Auch diese Verbindung lässt sich in ein Natronsalz überführen, indem man sich genau an die bei der entsprechenden Bromverbindung angegebene Methode hält. Man erhält so eine intensiv kirschroth gefärbte Flüssigkeit, indessen ohne Fluorescenz. Sie setzt beim Erkalten einen rothen, krystallinisch flockigen Niederschlag ab, der beim Trocknen eine matte, dunkelrothe Farbe annimmt, und sich in heissem Wasser, besser noch in verdünntem Alkohol mit sehr schöner, kirschrother Farbe löst. Auch diese Verbindung ist im Alkaliüberschuss schwer löslich, und kann man daher auf diese Art aus der Mutterlauge noch einen weiteren Niederschlag erhalten.

Unter dem Mikroskop zeigt die Verbindung feine, grünlich durchsichtige Nadeln, die bei gekreuzten Nicols stark leuchten. Nach dem Trocknen ist das Salz etwas schwieriger in Wasser löslich. Durch Säurezusatz wird die Lösung sofort gefällt; das sich ausscheidende Trijodhomoeosin ist mikroskopisch mit dem ursprünglich angewendeten identisch. In dem Salze wurden a) nach der Vollhardt'schen Methode, b) nach Carius:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	$C_{23}H_{14}NaJ_3O_5$
J	48.99	48.71	49.22

Tetracetylhomofluorescein.

Homofluoresceïndiacetanhydrid.

Wird Homofluorescein mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich leicht zu einer hellbräunlichen Flüssigkeit auf, die auch nach dem Erkalten nichts absetzt. Sie hinterlässt nach der Entfernung des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit absolutem Alkohol und Verdunsten an der Luft, zuletzt über Chlorcalcium, einen braungelben, glänzenden Firnissüberzug, der leicht in Schuppen abspringt, sehr spröde und stark elektrisch ist, aber keine Spur von Krystallisation zeigt. Fügt man zu der alkoholischen Lö-

sung Wasser, so fällt zuerst ein bräunlicher Syrup, der beim Stehen bald zu durchsichtigen braungelben Blättchen erstarrt.

Die Substanz ist weder in kaltem noch in kochendem Wasser löslich, leichter dagegen in starkem, heissen Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten, Verdünnen und Verdunsten in unkrystallinischen Flocken ausscheidet. Ein gleiches Verhalten zeigt sie gegen Eisessig. In kaustischen Alkalien, besonders gut in alkoholischer Lösung löst sich die Substanz mit kirschrother Färbung ohne Fluorescenz, so dass die Analogie mit dem Trijodhomoeosin hervortritt. Selbst durch längeres Kochen mit starker, wässeriger oder alkoholischer Kalilösung, ja sogar beim Abdampfen und Schmelzen wird das Homofluoresceïn nicht regenerirt. Löst man dagegen die Acetylverbindung in concentrirter oder besser in mit Eisessig versetzter Schwefelsäure und erwärmt, so wird das Acetyl abgespalten und es krystallisirt aus der Eisessigschwefelsäure das leicht erkennbare Homofluoresceïn heraus, das mit Alkali sofort die gelbgrüne Fluorescenz ergiebt, die durch Wasser gefällte Substanz ergab bei der Verbrennung:

	Gefunden		Berechnet
C	64.06	C_{31}	64.36
H	5.25	H_{30}	5.19
O	30.69	O_{11}	30.45.

Die Elementarformel $C_{31}H_{30}O_{11}$ liesse sich interpretiren als $C_{23}H_{14}(C_2H_3O)_4O_5 + 2H_2O$, also als Tetracetylhomofluoresceïnhydrat oder besser vielleicht als ein Additionsprodukt von $C_{23}H_{18}O_5 + 2(C_4H_6O_3)$. Ich möchte mich fast letzterer Anschauung zuneigen.

Nitroverbindung des Homofluoresceïns.

Wenn man das Homofluoresceïnnatrium mit starker Salpetersäure übergiesst, so erhält man einen gelben Brei, der eine Verbindung des unveränderten Homofluoresceïns mit Salpetersäure darstellt.

Erwärmt man dagegen gelinde, so klärt sich die Flüssigkeit für kurze Zeit, um dann sofort wieder ein krystallinisches, gelbrothes Pulver abzusetzen, das sich unter dem Mikroskop als gelbe, durchsichtige, dicke, quergestreifte Säulen darstellt, welche bei gekreuzten Nicols ein schönes, grüngelbes Farbenspiel zeigen. Beim Erkalten setzt sich noch etwas mehr davon ab. Man wendet am besten auf 1 Th. lufttrockenes Homofluoresceïnnatron 8—10 Th. Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht an. Wenn man reines Salz verwendet und die Erwärmung nicht zu weit treibt, ist die Entwickelung rother Dämpfe gering. Man darf nicht zu wenig und zu verdünnte Salpetersäure anwenden, weil sonst die charakteristische Reaktion des momentanen Auflösens und der sofortigen Abscheidung ausbleibt; es ist dann der neuen Substanz manchmal noch unverändertes Homofluoresceïn beigemischt, was man leicht unter dem Mikroskop sowie durch die

röthere Farbe und die bei Alkalizusatz und starkem Verdünnen eintretende Fluorescenz erkennt. Wenn man die Krystalle auf Glaswolle mit Hülfe des Vacuums abfiltrirt, sie mit wenig Salpetersäure auswäscht und dann auf porösen Thonplatten über Schwefelsäure stehen lässt, so erhält man die neue Verbindung als ein röthlich gelbes, körniges, krystallinisches Pulver, das bitter schmeckt, auf dem Platinspatel erhitzt heftig verzischt, dabei aber Kohle hinterlässt. Es explodirt ohne zu schmelzen, wenn die Temperatur bis 180° C. gestiegen ist. Die Ausbeute ist etwa gleich der angewendeten Substanz.

Nach der Formel sollte eigentlich eine nicht unbedeutende Mehrausbeute erhalten werden. Es ist ein günstiges Moment, dass die Substanz in überschüssiger Salpetersäure nur wenig löslich ist. Immerhin zeigt sich die abfiltrirte Säure stark rothgelb gefärbt. Was darin gelöst ist, muss verloren gegeben werden. Wenn man diese Säure durch Abdestilliren concentrirt, wird die Flüssigkeit entfärbt; schliesslich krystallisiren Oxalsäure und salpetersaures Natron in farblosen Krystallen heraus. Auch die neue Substanz wird bei längerem Kochen mit Salpetersäure vollkommen zerstört. Ausschütteln mit Aether wurde ohne Erfolg versucht; beim Sättigen mit Soda oder Kali ist der kleine Rest mit allzuviel fremden Salzen vermischt, um die Reinigung zu lohnen.

Die Anwendung eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches gab keine wesentlich verschiedenen Resultate, höchstens wurden noch weniger rothe Dämpfe entwickelt. Diese letzteren scheinen zum Theil von den Spuren des dem rohen Natriumsalz beigemischten braunen Körpers herzurühren. Um etwa daraus zu demselben Nitroprodukt zu gelangen, wurden einige Gramm mit Salpetersäure erwärmt, wobei starkes Aufbrausen von nitrosen Dämpfen eintrat; die braune Lösung wurde rothgelb, es setzte sich aber beim Abkühlen kaum etwas ab, gewiss aber nicht das vorliegende Nitroprodukt. Das längere Zeit im Vacuum getrocknete Nitroprodukt verliert nur sehr wenig bei 100° C.

Die Elementaranalyse geschah in der bei hoch nitrirten, explosiven Körpern üblichen Methode. Ich fand es zweckmässig, nur zur unmittelbaren Mischung pulveriges, stark geglühtes und im Chlorcalciumrohr erkaltetes, sonst aber gekörntes, noch heisses Kupferoxyd anzuwenden und die vorgelegten, mit Wasserstoff reducirten Kupferspäne so lange in der schwach geheizten Gasmuffel zu erhitzen, bis sie schwach angelaufen waren, wodurch sie adhärirenden Wasserstoff verlieren. Ich vermied so die sonst so leicht eintretende Erscheinung, dass beim ersten Erhitzen des vorderen Rührentheils Wasserbeschlag im Chlorcalciumrohr auftritt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{15}N_7O_{21}$
C	37.18	—	37.42	36.67
H	2.07	1.92	1.99	1.79
N	14.12	13.63	13.60	13.55
O	—	—	—	46.49
				100.00.

Die angegebene Formel stimmt auf folgendes Zersetzungsschema:

$$C_{23}H_{16}O_5 + 8NO_2H = C_{23}H_{13}.6NO_2.O_6NO_3H + NO_2H + 6H_2O.$$

Es ist also ein Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnitrat, $C_{23}H_{13}N_7O_{21}$. Es ist anzunehmen, dass zuerst der Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl, dann von 6 Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe und endlich die Bindung von Salpetersäure erfolge. Damit stimmt denn auch die constant beobachtete, wenn auch geringe Entwickelung salpetriger Dämpfe.

Die Verbindung ist in Benzol gar nicht, in Aether schwer löslich und wird von Alkohol aufgenommen. Eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen Wasser. Beim Auswaschen des Rohproduktes mit Wasser tritt plötzlich ein Moment ein, wo die Masse gallertartig aufquillt und kein Wasser mehr durchlässt. Erst wenn man mit viel Wasser anrührt, beginnt das Filtriren einer feurig rothgelben Flüssigkeit. Wenn die trockene Substanz mit wenig Wasser zusammengebracht wird, bleibt die Masse breiartig, färbt sich freilich roth; erst durch mehr heisses Wasser kann man vollständige Lösung erzielen. Diese Erscheinungen erklären sich leicht durch die Abspaltung der Salpetersäure, in welchem aber auch das freie Hexanitromonoxyhomofluoresceïn schwer löslich ist, was erst durch starke Verdünnung verschwindet. Dampft man dann die klare Lösung ein, so erstarrt sie beim Erkalten wieder zu der rothen Gallerte, in welcher man mit dem Mikroskop wohl Krystallandeutungen, aber wenig scharf begrenzt, beobachten kann. Auch durch sehr langsames Verdunsten der wässerigen, resp. alkoholischen Lösung wird kein gut krystallisirtes Präparat erhalten. Wenn man indessen zu der heissen, wässerigen Lösung verdünnte Salpetersäure so lange zusetzt, bis sie sich eben zu trüben anfängt, so erhält man beim Erkalten prachtvoll glänzende, rothgoldfarbene, glimmerartige Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als unendlich dünne, rhombische Täfelchen darstellen, welche bei parallelen Nicols rothgelb, bei gekreuzten grünblau durchscheinen. Manchmal bilden je 4 verwachsene Blättchen ein grösseres Individuum mit einspringenden Winkeln in der Mitte der Seiten.

Das Abfiltriren geht anfangs leicht vor sich und es läuft ein nur schwach gelbes Filtrat ab; später bilden aber die sich im Filter ablagernden Täfelchen eine so dichte Schicht, dass die letzten Tropfen

stundenlang auf dem Filter bleiben. Man wäscht mit sehr schwacher Salpetersäure aus und breitet das Filter schliesslich auf einer porösen Thonplatte aus. Diese Krystalle bilden nach dem Trocknen einen goldig glänzenden Filz, der eins der schönsten Präparate darstellt. Dieser Glanz geht freilich beim Trocknen bei 100° C verloren.

Die Farbe ist dann zinnoberartig. Die Analyse ergab darin:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{19}N_6O_{19}$	
C	40.60	C_{23}	40,70
H	2.53	H_{19}	2,06
N	13.03	N_6	12,35
O	43.84	O_{19}	44.72

Es ist dies Hexanitromonoxyhomofluoresceïnhydrat, $C_{23}H_{12}C(NO_2)_6O_6,H_2O$, welches dadurch entstand, dass sich Wasser der Salpetersäure substituirte.

Wenn man das Nitroprodukt in wenig Natronlauge löst und mit Essigsäure übersättigt oder vorsichtig mit einer berechneten Menge Normalschwefelsäure das überschüssige Natron hinwegnimmt, so erhält man ganz ähnlich aussehende, rothglänzende Blättchen, die beim Trocknen ebenfalls ziemlich roth werden. Sie lieferten, mit Bleichromat verbrannt, folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet	
C	40.42	C_{23}	40,46
H	2.13	H_{11}	1.61
N	11.23	N_6	12.31
Na	4.02	Na	3.38
O	42.20	O_{18}	42.25

Zur Natriumbestimmung konnte man das unmittelbare Eindampfen mit Schwefelsäure nicht anwenden, da Verpuffung zu befürchten war. Es wurde die Substanz mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure behandelt, der ausgeschiedene Nitrokörper abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, das Filtrat abgedampft u. s. w.

Es ist das Natriumderivat des vorigen Körpers, Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnatrium, $C_{23}H_{11}C(NO_2)_6NaO_6$.

Wird dieses Natriumsalz in heissem Wasser gelöst und mit neutraler Silberlösung versetzt, so scheiden sich beim Erkalten etwas kleinere, sonst ganz ähnliche Blättchen des entsprechenden Silbersalzes ab. Zur Silberbestimmung musste die explosive Verbindung durch lang dauerndes Kochen mit Salpetersäure zerstört werden, worauf die Fällung mit Chlorsilber erfolgte.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{23}H_{11}Ag_6NO_{18}$
Ag	14.33	14.67	14.02	Ag 14.34

Es liegt also hier Hexanitromonoxyhomofluoresceïnsilber vor.

Das Verhalten gegen Aetzalkalien und Carbonate derselben zeigte die Bildung einer eigenthümlich grünen-braunen Lösung, fast von der Nüance des Ferridcyankaliums.

Wenn man die schwach alkalische Lösung vorsichtig verdampft, so setzen sich undeutliche nadelförmige, röthlichgelbe Krystalle ab, wahrscheinlich neutrale Verbindungen z. B. $C_{28}H_{10}C(NO_2)_6K_2O_6$, die aber den oben erwähnten gut charakterisirten Verbindungen gegenüber keine Veranlassung zur eingehenden Analyse boten.

Verhalten des Nitroprodukts gegen Aetzammoniak.

Interessanter gestaltetete sich das Verhalten des Nitroprodukts gegen Aetzammoniak. Bringt man dasselbe trocken mit starker Aetzammoniakflüssigkeit zusammen, so wird so viel Wärme entwickelt, dass Entzündung und Verkohlung der Masse eintritt.

Man muss daher das Nitroprodukt zuerst mit etwas Wasser übergiessen und dann allmählig Ammoniak zufügen, wo dann eine rothgelbe Lösung entsteht, die beim sofortigen Zusatz von Säure unverändertes Nitroprodukt herausfallen lässt. Erwärmt man dagegen nur kurze Zeit, so ändert sich die Farbe der Lösung in Braungelb um, und nun wird durch Essigsäure kein Hexanitromonoxyhomofluoresceïn mehr gefällt. Beim Erkalten krystallisirt aus der ammoniakalischen Flüssigkeit nichts heraus, wohl aber tritt beim Abdampfen über freiem Feuer bald ein lebhaftes Stossen ein, und es setzen sich am Boden bräunlichgelbe Kryställchen ab, die eben das Stossen bedingen. Filtrirt man diese ab und dampft das Filtrat weiter ein, so kann man noch eine zweite und dritte Ausbeute von Krystallen erhalten, die zuletzt aber klein, unscheinbar und dunkel gefärbt erscheinen. Es bleibt schliesslich eine braunschwarze, theerige Mutterlauge. Durch Uebergiessen mit Alkohol werden daraus noch wenige Krystallreste isolirt.

Während des Eindampfens entweicht andauernd Ammoniak, was sich leicht durch die Ausscheidung eines sauren Ammonsalzes erklärt.

Noch deutlicher zeigt sich dies, wenn man die nicht zu verdünnte, ammoniakalische Lösung des Nitroproduktes nach dem Aufkochen mit Essigsäure versetzt, wo dann beim Erkalten sehr schöne, glänzende, rothgelbe Schüppchen herausfallen, die mit den oben erwähnten, braungelben Täfelchen identisch sind.

Wenn man die verschiedenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt, so scheint es von dem Grade der Reinheit, der Concentration und der Raschheit der Abkühlung abzuhängen, ob man die rothgelben Schüppchen oder feinen hellgelben Nädelchen erhält.

Möglicher Weise spielt auch ein Mehrgehalt an Krystallwasser bei letzteren eine Rolle. Unter dem Mikroskop erscheinen beide Formen als hellgelbe, flache Nadeln, oft mit gezacktem Rande, welche bei gekreuzten Nicols an den dickeren Stellen bräunlich, an den dünneren grün erscheinen.

Die concentrirte Lösung ist rothgelb, die verdünnte hellgelb. Auch diese Verbindung ist explosivisch und schmeckt bitter.

Dass hier eine tiefer greifende Umwandlung stattgefunden, ergiebt sich auch daraus, dass jetzt durch stärkere Säuren ein wesentlich von dem Hexanitromonoxyhomofluorescein verschiedenes Produkt gefällt wird. Aus kalter, verdünnter Lösung des Ammonsalzes erhält man einen hellgelben, voluminösen, gallertartigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop nur verschwommene, feine Nädelchen zeigt, während aus heissen und concentrirteren Lösungen ein röthliches, sandiges Pulver niederfällt, in welches auch die gelben, weichen Massen beim Aufkochen ganz, beim Trocknen über Schwefelsäure zum Theil übergehen.

Auch bei der Reduktion durch Zinn in alkalischer Lösung und beim Färben von Seide stellen sich wesentliche Unterschiede heraus, die weiter unten berührt werden sollen.

Die Analyse des umkrystallisirten, bei 100° C. getrockneten Ammonprodukts ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_{10}O_{16}$	
C	40.26	40.18	C_{23}	39.88
H	3.03	3.09	H_{20}	2.89
N	20.50	20.59	N_{10}	20.23
O	36.21	36.14	O_{16}	37.00.

Die Umwandlung erfolgt nach folgendem Schema:

$$C_{23}H_{18}N_7O_{21} + 5NH_3 = NH_4NO_3 + 2H_2O = C_{23}H_{20}N_{10}O_{16}.$$

Es scheidet sich zuerst salpetersaures Ammon ab und werden dann 2 Mol. Wasser abgespalten. In dieser Verbindung sind $2NH_4$ enthalten, welche durch Behandlung mit Salzsäure, Abfiltriren des oben erwähnten Niederschlags und Eindampfen des Filtrats mit Platinchlorid (a), besser noch durch directes Abdampfen damit und Auswaschen mit Alkoholäthergemisch bestimmt werden (b). Die mit dem Ammon verbundene Säure löst sich in Alkohol vollkommen auf. In der bei 100° C. getrockneten Substanz wurde

	Gefunden I. a	Gefunden I. b	Gefunden II.	Berechnet für $C_{23}H_{12}N_8O_{16} + 2NH_4$
NH_4	4.85	4.83	5.55	5.20

Das durch Salzsäure aus der kochenden Lösung des Ammonsalzes gefällte, rothgelbe, körnige Pulver, die Säure des Diammoniumsalzes, bei 100° C. getrocknet, lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{14}N_8O_{16}$	
C	42.04	C_{22}	41.95
H	2.51	H_{14}	2.13
N	17.08	N_8	17.02
O	38.37	O_{16}	38.90.

Die Bildung der Diammoniumverbindung ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass sich $1\,NO_2$ mit $2\,NH_3$ umsetzen in $NN + NH_2 + 2H_2O$; dass zuerst die lose gebundene Salpetersäure des Nitroprodukts als Ammoniumnitrat eliminirt wird, und dass endlich $2H$ durch $2NH_4$ substituirt werden. Wollen wir diese Bildung in der Wortbezeichnung der Substanz ausdrücken, so gelangen wir freilich zu dem Wortungeheuer: Pentanitrodiazoamidomonoxyhomofluoresceïndiammonium.

Diese Verbindung diente wieder zur Herstellung weiterer Derivate. Versetzt man eine gesättigte Lösung derselben mit Aetzkalilauge, so tritt eine Fällung ein, die sich indessen beim Erwärmen löst und beim Erkalten sehr schöne, bräunlichrothe Nadeln eines Kalisalzes herauskrystallisiren lässt.

Dieselben zeigen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser Aussehen und Farbe des pikrinsauren Kalis. Dies ist die dreibasische Verbindung, in welcher 3 Kalium an Stelle von 1 Wasserstoff und 2 Ammonium eingetreten sind. Bei 100° getrocknet ergab sie:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{11}Ka_3N_8O_{16}$	
C	35.80	C_{22}	35.75
H	1.92	H_{11}	1.45
Ka	15.50	Ka_3	15.47
N	14.75	N_8	14.81
O	31.97	O_{10}	31.52.

Wird dieses Salz in heissem Wasser gelöst und mit Essigsäure neutralisirt, so erhält man beim Erkalten das dem Diammonium analoge Dikaliumsalz in hellen, gelben Kryställchen. Wegen der geringen zur Disposition stehenden Menge wurde nur eine Kaliumbestimmung mit Chlorplatin gemacht. Ich erhielt 9.92 pCt. Kalium; die Formel $C_{22}H_{19}Ka_2N_8O_{16}$ erfordert 10.62 pCt. Kalium. Setzt man zu der Lösung des dreibasischen Salzes neutrales, salpetersaures Silber, so tritt beim Erwärmen eine dunkle Färbung und die Abscheidung eines schwarzen, Silber haltenden Pulvers ein[1]), schliesslich krystallisirt aus der Mutterlauge ein Silbersalz in bräunlichen Körnchen, das

[1]) Setzt man dem Trikalinmsalz Chlorbarium zu, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch, setzt an der Luft Bariumcarbonat ab und krystallisirt schlecht; erst auf Zusatz von Essigsäure fällt ein schönes, blättriges Bariumsalz nieder, braungoldig glänzend, wie man es auch aus dem Diammoniumsalze durch Chlorbarium erhält. Gefunden Ba 13.77 pCt., während die Formel $C_{22}H_{13}BaN_8O_{16}$ 17.27 pCt. Ba erfordert. Es stellt wohl ein Gemisch von Mono- mit Dibarium dar.

beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in hellgelbe, seidenartige Nadeln übergeht (a). Als das Dikaliumsalz in gleicher Weise behandelt wurde, blieb die Schwarzfärbung aus, und es schieden sich beim Erkalten die hellgelben Nadeln des Silbersalzes aus (b); ein gleiches Produkt erhielt ich aus dem Diammoniumsalze (c). Hierbei trat beim Kochen etwas Ammoniak auf.

Alle diese Silbersalze zeigten ähnliches Aussehen und gleiche Zusammensetzung (bei 100° C. getrocknet):

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{13}AgN_6O_{16}$	
	a	b	c		
C	—	—	35.56	C_{27}	36.08
H	—	—	2.06	H_{13}	1.83
Ag	14.71	14.27	13.78	Ag	14.12

Da das Homofluoresceïn aus 3 Mol. Orcin zusammengesetzt ist, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass in diesen Derivaten 1, 2, 3 H durch R ersetzt werden.

Salzsaures Hexamidomonoxyhomofluoresceïn.

Wird das Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnitrat mit concentrirter Salzsäure und Zinnspähnen erwärmt, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erscheint hellgelb, fast farblos und liefert, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff entzinnt ist, auf dem Wasserbade rasch abgedampft, durchsichtige, farblose, mikroskopische Nädelchen. Sie scheinen beim Trocknen selbst in der Kälte, mehr noch in der Wärme, Salzsäure in kleiner Menge zu verlieren und nehmen dadurch eine braunröthliche Färbung an der Oberfläche an. Diese tritt beim Abdampfen besonders am Rande der Flüssigkeit auf, auch wenn man die reinen, farblosen Krystalle in viel Wasser löst und erwärmt, endlich bei vorsichtigem Zusatz sehr verdünnten Ammons. Ist dabei die Lösung einigermaassen concentrirt, so scheidet sich auch ein amorpher, flockiger, röthlichbrauner Niederschlag aus, wohl die freie Amidoverbindung. Setzt man indessen einen Ueberschuss von Ammon oder ein anderes Alkali hinzu, so erhält man eine intensiv purpurfarbene Flüssigkeit, fast von der Farbe des übermangansauren Kalis. Dieselbe Färbung tritt ein, wenn man das Nitroprodukt in alkalischer Lösung mit Zinn behandelt. Selbst Spuren des Nitroproduktes lassen sich hierdurch nachweisen. Dass dieses Nitroprodukt durch das Erwärmen mit Ammon eingreifend verändert wird, zeigt sich z. B. sehr klar dadurch, dass vor dem Erwärmen die Reaktion mit Zinn den erwähnten Erfolg hat, nach dem Erwärmen aber durch die Reduction in alkalischer Lösung nur eine braunröthliche Färbung erhalten wurde. Die Intensität der Färbung ist so gross, dass man die Substanz ebenso gut wie Corallin oder Phenolphtaleïn als Indicator bei der Alkalimetrie benützen könnte. Weder die Basis, noch andere Salze

konnten in hinreichender Menge zur Analyse erhalten werden. Auf Zusatz von Platinchlorid trat Dunkelfärbung und Reduction von Platin ein. Ich habe nur die unmittelbar erhaltene salzsaure Verbindung der Analyse unterworfen. Verbrannt wurde mit einem zusammengesinterten Gemisch von Kupferoxyd und Bleioxyd.

Der Stickstoff wurde als Platinammonchlorid bestimmt; getrocknet bei 100° C.

	Gefunden	Berechnet nach $C_{23}H_{32}Cl_6N_6O_7$	
C	38.30	C_{23}	38.49
H	4.85	H_{32}	4.60
N	12.45	N_6	11.51
Cl	28.68	Cl_6	29.70
O	15.72	O_4	15.70.

Es entsteht die Verbindung nach der Formel $C_{23}H_{12}N_6O_{18} + 36\,H + 6\,Cl = C_{23}H_{32}N_6Cl_6O_7 + 11\,H_2O$. Es wird einfach durch je 6 Wasserstoffe eine Nitro- in die Amidogruppe übergeführt, den 6 Amidogruppen entsprechen, wie bei dem Triamidophenol je 3, so hier je 6 Moleküle Salzsäure, und die Constitutionsformel ist zu schreiben: $C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6 + 6\,ClH + H_2O$.

Möglicherweite ist auch das letzte Wassermolekül nur als Verunreinigung zu betrachten und würde über 100° C. noch entweichen, wenn dadurch nicht weitere Zersetzung zu fürchten wäre.

Hexanitrobromofluorescincyaminsäure.

Wird die Hexanitroverbindung mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium erwärmt, so löst sie sich leicht mit hellgelber Farbe und setzt beim Erkalten einen dichten Pelz von hellgelben, äusserst feinen Nadeln ab, die nach dem Abfiltriren beim Trocknen einen hellgelben, seidenartigen Filz bilden. In reinem Wasser sind sie leicht löslich und scheinen sich beim Abdampfen zu zersetzen, wenigstens erhält man beim Umkrystallisiren niemals ein so schönes Produkt, als bei der ersten Darstellung und auch die Gewinnung eines zweiten Produkts aus der Mutterlauge liefert nur ein geringes Resultat. Man muss die Mutterlauge durch Absaugen mit der Luftpumpe und Auftragen auf poröse Thonplatten zu beseitigen suchen. Es liegt hier augenscheinlich ein der Picrocyaminsäure analoges Produkt vor.

Gehen wir der Einfachheit halber von dem Hexanitromonoxybarnfluoresceïnhydrat $C_{23}H_{14}N_6O_{19}$ aus, so giebt dies $CNH\cdots O + HO$ ab; es entsteht $NH_3 + CO_2$ und dafür treten 2CNH in den Rest ein: $C_{23}H_{14}N_6O_{14} + 3CNH = C_{25}H_{14}N_8H_{17} + CO_2 + NH_3$. Natürlich würde bei Anwendung des Cyankaliums 3 Wasserstoff- durch 3 Kaliumatome substituirt.

Die gelben Nadeln bei 100° C. getrocknet, gaben:

	Gefunden		Berechnet
C	37.24	C_{25}	36.94
H	2.01	H^{11}	1.35
N	13.62	N_8	13.79
K	14.11	K_3	14.40
O	33.02	O_{17}	33.52.

Bei der Zersetzung der Lösung dieses Salzes mittelst Salzsäure fällt ein lachsfarbenes, schwach krystallinisches Pulver heraus, die entsprechende Cyaminsäure, die nicht allein 3 Kalium- gegen 3 Wasserstoffatome austauscht, sondern auch noch Wasser bindet.

	Gefunden		Berechnet
C	41.12	C_{25}	41.89 pCt.
H	2.45	H_{16}	2.23 -
N	15.86	N_8	15.64 -
O	40.57	O_{18}	40.24 -

Die Säure giebt, in kochendem Kali gelöst, wieder die gelben Krystalle des Kalisalzes, wird durch Reduktion mit Zinn in alkalischer Lösung nur braunroth gefärbt, ist von der Säure der Pentanitrodiazoamidoverbindung durch schwerere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und durch die charakteristische Krystallisation der Kalium- und Ammoniumverbindungen unterschieden, die bei der Cyaminsäure stets in unendlich feinen, hellgelben, weichen Nadeln auftreten, während das Ammoniakprodukt grössere, derbe, rothgelbe Nadeln und Blättchen giebt.

Noch einige Worte über das Verhalten dieser Substanzen bei der Beobachtung mit dem Spektralapparat.

Eine Homofluoresceïnnatriumlösung löscht im concentrirterem Zustande das ganze violette Ende des Spektrums bis zum Gelbgrün aus.

Sehr verdünnte Lösungen lassen noch etwas Grünblau hervortreten.

Bromhomoeosinnatrium, und zwar in der gelb fluorescirenden Alkohollösung, löscht alle Strahlen vom violetten Ende bis zum Gelb aus.

Das Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnatrium löscht ebenso bis zum Gelbgrün aus.

Trotz der brillanten Farben sind nur die Nitroderivate zum Färben geeignet. Das Hexanitromonoxyhomofluoresceïn färbt brillant orangegelb Watte und Seide, die Pentanitrodiazoamidomonoxyhomofluoresceïnverbindungen färben diese Stoffe goldgelb, endlich die Cyaminsäure hellrötblich gelb.

Das Hexabromhomoeosin färbt Seide roth, indessen in etwas ziegelrothen Nuancen, die Hexamidoverbindung, mit Alkali versetzt, endlich röthlichviolett, indessen ebenfalls nicht rein und schön.

An eine technische Verwendung ist kaum zu denken, so lange wenigstens nicht das Orcin fabrikmässig aus dem Toluol erzeugt werden kann.

Graz, im März 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Bildung von Platinverbindungen und ein neues Kaliumplatindoppelsalz von Lucius Pitkin (*Amer. chem. soc. I, 472*). Platinchloridlösung wird durch Bromkalium gefällt unter Bildung einer Chlorbromplatinverbindung $2KBr, PtCl_4$. Kocht man Platinchlorid mit überschüssiger Bromkaliumlösung, so bildet sich ein Doppelbromid $2KBr, PtBr_4$. Eigenthümlich sind Farbenveränderungen von Gelb in Roth und von Hellroth in Dunkelroth, welche an der Chlorbromverbindung bei einem wechselnden Zusatz von Salzsäure, an dem Doppelbromid während der fractionirten Krystallisation wahrgenommen werden, ohne dass dabei ein Wechsel in der Zusammensetzung eintritt.

W. Will.

Notiz über die Bildung von Ozon bei der langsamen Oxydation des Phosphors von Herbert McLeod (*Chem. Society 1880, I, 118*). Um zu entscheiden, ob die active Substanz, welche bei der Oxydation des Phosphors entsteht, Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd ist, wurde mit feuchtem Phosphor in Berührung gewesene Luft durch eine 12 Zoll lange, mit Glas- oder Bimsteinstückchen gefüllte U-Röhre geleitet, die nach der Reihe mit Sodalösung, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat beschickt wurde. Die durch diese Röhre geleitete Luft war in allen Fällen im Stande, Jodkaliumstärkekleister zu bläuen und erwies sich somit als ozonhaltig, da Wasserstoffsuperoxyd von den genannten Reagentien mit Leichtigkeit zersetzt wird. Ob neben Ozon nicht auch H_2O_2 entsteht, bleibt dahingestellt; nach einem Versuch wenigstens zerstören sich die beiden Substanzen nicht gegenseitig, wenn eine geringe Menge einer Säure zugegen ist.

Schotten.

Ueber Ammoniumnitrit und die bei der Ozonisation der Luft durch feuchten Phosphor erhaltenen Nebenprodukte von A. R. Leeds (*Ann. Chem. 200, 286*). Bei der Ozonisation der Luft durch

feuchten Phosphor ist am Schlusse der Operation kein Ammoniumnitrit vorhanden, sondern nur sehr geringe Spuren von Ammoniumnitrat, so dass vielleicht Stickstoff zunächst mit einem frei werdenden Sauerstoffatom sich zu N_2O verbindet, welches dann in Ammoniumnitrat übergehen würde. Ferner ist das Hauptprodukt der Oxydation des Phosphors nicht phosphorige Säure, sondern Phosphorsäure und endlich bestehen die weissen Nebel, die über dem feuchten Phosphor sich bilden, nicht aus Ammoniumnitrit, sondern hauptsächlich aus Phosphorsäureanhydrid. Pinner.

Wirkung der Wärme auf Metalle im luftleeren Raum von T. A. Edison (*Monit. scient. 1880, 210*). Sehr dünne Platindrähte erleiden, wenn sie in der Wasserstoffflamme oder durch den elektrischen Strom zu heftigem Glühen gebracht werden, einen Gewichtsverlust indem Platin entweicht; denn wird das elektrische Glühen in einem Glasgefässe vorgenommen, so bedecken sich die Wände mit einem schwarzen Anflug von Platin. Nach des Verfassers Meinung ist diese Wanderung der Metalltheilchen nicht durch die Hitze, sondern durch die Reibung der das Metall umgebenden Gase hervorgerufen, weil einerseits die Wände eines luftleeren Glasgefässes, in welchem Platindraht zum elektrischen Glühen erhitzt wird, keinen Anflug zeigen und andererseits im luftgefüllten Glasgefässe von einem mit Magnesiumoxyd überzogenen glühenden Platindraht Magnesiumoxyd sich auf die Wände des Gefässes überträgt. Werden Platindrähte schnell zum heftigen Glühen gebracht, so zeigt sich ihre Oberfläche unter dem Mikroskop betrachtet, rauh und rissig, werden sie dagegen langsam und unter wiederholtem Erkalten zu immer höheren Temperaturen im Vacuum erhitzt, so bleibt die Oberfläche blank, sie halten höhere Temperaturen aus ohne zu schmelzen und besitzen grössere Härte als zuvor. Dies Verhalten ist einem Einschluss von Luft in den Poren des Metalles zuzuschreiben, welche beim schnellen Entweichen die Masse des Metalles lockert, während nach langsamem Austreiben des Gases das Metall compacter wird als zuvor. Gabriel.

Ueber das specifische Volum des Krystallwassers von T. E. Torpe (*Chem. Society 1880, I, 102*). Die Beobachtungen früherer Forscher über die specifischen Volume der Sulfate der Magnesiagruppe von verschiedenem Wassergehalt werden vervollständigt. Es ergiebt sich für

$MeSO_4 +$	$0H_2O$	$1H_2O$	$2H_2O$	$3H_2O$	$4H_2O$	$5H_2O$	$6H_2O$	$7H_2O$
Spec. Vol.	44.8	55.5	68.8	83.3	98.7	112.9	130.0	146.1.

Wie die ungleichen Differenzen zwischen den obigen Werthen zeigen, variirt der Grad der Verdichtung in welchem sich das mit dem Salze verbundene Wasser vorfindet, nach der Anzahl der ge-

bundenen Moleküle. Die Aufnahme des ersten Moleküls Wasser erfolgt unter der grössten, des sechsten und siebenten unter der geringsten Verdichtung. Mylius.

Thermochemische Untersuchungen XXX. Ueber die kohlensauren Salze von J. Thomsen (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 38*).

Thermochemische Untersuchungen XXXI. Die wichtigsten Resultate der Untersuchungen über die Affinitätsphenomene der Metalle von J. Thomsen (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 46*). Beide Abhandlungen lassen sich im Auszuge nicht wohl wiedergeben, es muss daher auf die Originale verwiesen werden.

Ueber das Atomgewicht des Antimons von F. Kessler (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 114*). Die Abhandlung ist im wesentlichen bereits enthalten in diesen Berichten XII, 1044.

Bemerkungen über die neuen Metalle aus dem Gadolinit und dem Samarskit von M. Delafontaine (*Compt. rend. 90, 221*). Es wird die Ansicht ausgesprochen, dass von den Erden: Mosandrin, Philippin, Ytterbin, Decipin, Scandin, Holmin, Thulin und Samarin nur für Ytterbin, Decipin und Philippin die Existenz sicher festgestellt sei. Samarin verlange weitere Untersuchung, da es dem Decipin in seinen Spectralerscheinungen sehr ähnlich sei, Holmin und Thulin seien mindestens nicht rein dargestellt worden, das Holmin sei vielmehr möglicherweise unreines Philippin; Mosandrin aber existire nicht. Mylius.

Künstliche Erzeugung von Skorodit von Verneuil und Bourgeois (*Compt. rend. 90, 223*). Wird Eisendraht mit 50procentiger Arsensäurelösung 8 Tage lang auf 140—150° erhitzt, so bilden sich auf ihm Krystalle von arseniger Säure und von Skorodit aus, welche durch Ammoniak getrennt werden können. Wasserstoff wird dabei nicht frei. Die Eigenschaften des künstlichen Skorodits stimmen völlig mit denen des natürlichen überein. Mylius.

Organische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem. 21, 77*). Ein gutes Verfahren zur Darstellung des Cyanamids besteht darin, dass man 3 Th. cyansaures Kalium mit 2 Th. wasserfreien Chlorcalciums bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zusammenschmilzt. Die erkaltete Masse wird zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der Niederschlag von Silbercyanamid wird abfiltrirt, dann durch verdünnte Salzsäure zersetzt; die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung des Cyanamids wird im Wasserbade einge-

dampft, bis sie krystallinisch erstarrt. Ein geeignetes Material zur Darstellung des Cyanamids bilden ferner die bei der Bildung des Sulfoharnstoffs durch Erhitzen des Rhodanammoniums erhaltenen Rückstände. Dieselben werden in einer Porzellanschale erhitzt, bis sie völlig fest geworden sind. Das so erhaltene, rohe Melam wird gepulvert und mit dem gleichen Gewicht gebrannten Kalks vermischt in einem bedeckten, hessischen Tiegel zur hellen Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Masse wird gepulvert und unter Umrühren in kaltes Wasser eingetragen, abfiltrirt, und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt; wenn die Lösung concentrirt ist, scheidet sich cyamidokohlensaures Calcium aus. Die ganze Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt: Calciumcarbonat scheidet sich ab, aus der filtrirten Lösung wird durch Eindampfen das Cyanamid gewonnen. Ausbeute ca. 15 pCt. des angewandten Rhodanammoniums. — Wird Stickgas über glühendes, reines Cyankalium geleitet, welches in einer Verbrennungsröhre sich befindet, in der gleichzeitig Natrium verdampft wird, so bildet sich Kaliumnatriumcyanamid, $KCN + N + Na = KNaCN_2$. — Das Cyanamid wurde in dem wässerigen Auszug der Cyankaliumschmelze in Form seines Silber-, Kupfer- und Bleisalzes nachgewiesen. Bariumoxycyanid, $(BaCN)_2O$ — aus einer methylalkoholischen Lösung von wasserfreiem Baryt mit Blausäure, durch Erhitzen des primär gebildeten Bariummethoxylcyanids, $Ba(CN)OCH_3$, auf 100° erhalten — verhält sich analog dem Cyankalium, indem es beim Glühen im Stickgasstrom Cyanamid liefert. Ebenso verhielt sich Cyanbarium, erhalten durch Ueberleiten von Cyangas über Bariumamalgam. Umgekehrt liefert Cyanamid bei vielen Reactionen wieder leicht Cyanide. Kaliumnatriumcyanamid, dargestellt durch Zusammenschmelzen von Natriumamid (2 Mol.) mit cyansaurem Kalium (1 Mol.) im Stickstoffstrom, lieferte durch Erhitzen mit Zuckerkohle wieder Cyankalium. Auch Natriumamid giebt beim Zusammenschmelzen mit Kohle im Wasserstoffstrom Cyannatrium. Döbner.

Ueber die directe Vereinigung des Cyans mit Wasserstoff und mit Metallen von H. Berthelot (*Bull. soc. chim. XXXIII, 2*). Cyan und Wasserstoff zu gleichen Volumen gemischt und mehrere Stunden in geschlossenen Röhren auf 500—550° erhitzt, vereinigen sich zum grössten Theil zu Cyanwasserstoffsäure, nur ca. $\frac{1}{4}$ des Cyans geht in Paracyan über. Bei niedrigerer Temperatur und gleichzeitig längerer Operationsdauer bleibt ein Theil des Cyan unverbunden zurück, bei höherer Temperatur tritt freier Stickstoff auf, der aber nicht von Zersetzung anfänglich gebildeter Cyanwasserstoffsäure herrührt, da diese ohne Zersetzung bis auf 550° erhitzt werden kann. Zink vereinigt sich sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° mit Cyan, dagegen wird Cadmium gar nicht in der Kälte und sehr unbedeutend bei 100° angegriffen. Kupfer und

Blei geben erst gegen 500—550° Spuren von Cyaniden, gleichzeitig bildet sich eine kohlige Masse, während freier Stickstoff auftritt. Den beiden letztgenannten Metallen schliesst sich in einem gewissen Grade das Eisen an. Quecksilber und Silber verbinden sich bei keiner Temperatur direct mit Cyan und zeigen im Uebrigen die bei Kupfer und Blei beobachteten Erscheinungen. Gabriel.

Ueber Aethylharnstoff und einige seiner Derivate von R. Leuckart (*Journ. pr. Chem. 21, 1*). Ein genauerer Vergleich des durch Erhitzen von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Aethylamin dargestellten Monoäthylharnstoffs mit dem durch Einwirkung von Cyansäureäthyläther auf Ammoniak entstehenden bestätigte die Identität beider Substanzen (Schmelzp. 92°). Mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd resp. Silberoxyd giebt der Aethylharnstoff wie der Harnstoff selbst Verbindungen; mit Chlorkohlensäureäther behandelt, geht er in einen Aethylallophansäureäther über, welcher beim Erhitzen mit Anilin ein bei 210° schmelzendes Diphenylbiuret und Aethylamin liefert. Der mittelst Acetylchlorid dargestellte Acetyläthylharnstoff schmilzt bei 120°, der entsprechende Benzoyläthylharnstoff bei 168°. Döbner.

Ueber die Produkte der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf einige Aminbasen von L. Schreiner (*Journ. pr. Chem. 21, 124*). Eine starke, wässerige Methylaminlösung, auf Chlorkohlensäureäther wirkend, erzeugt den Methylamidoameisensäureäther, eine bei 170° siedende, farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Der analog dargestellte Aether aus Aethylamin siedet bei 175—176°, aus Propylamin bei 186°, aus Dimethylamin bei 139—140°. Döbner.

Ueber Hydroxyvaleriansäuren und Angelicasäuren von W. v. Miller (*Ann. Chem. 200, 261*) ist in den Berichten (X, 2036, XI, 1526, 2216; XII, 1542, 1544) bereits mitgetheilt. Pinner.

Ueber einige Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure von A. Weddige (*Journ. pr. Chem. 21, 127*). Aethylendiparanitrophenol, $C_2H_4(OC_6H_4NO_2)_2$, durch Erhitzen von Paranitrophenolnatrium mit Aethylenbromid auf 140° erhalten, krystallisirt aus Weingeist in kleinen, bei 142—143° schmelzenden Nadeln. Durch Reduction wird es in eine, in röthlichen Nadeln krystallisirende Base, wahrscheinlich das entsprechende Amidoprodukt, übergeführt. Neben dem Aethylendiparanitrophenol entsteht Bromäthylnitrophenol, $C_2H_4Br.OC_6H_4NO_2$, welches bei 62—63° schmelzende, schwach gelblich gefärbte Tafeln bildet. Aethylendiorthonitrophenol schmilzt bei 162—163°, die durch Reduction daraus erhaltene Base bei 127—128°. Bromäthylorthonitrophenol schmilzt bei 38—40°. Aethylendisalicylsäureäther, $C_2H_4(OC_6H_4CO_2C_2H_5)_2$, bildet dicke, bei 96—97° schmelzende Blättchen und giebt bei der Verseifung Aethylendisalicyl-

säure, $C_2H_4(OC_6H_4CO_2H)_2$, welche aus heissem Wasser in langen, bei 151—152° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Pinner.

Ueber das Camphen des Borneols und des Camphers von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Ann. Chem. 200, 340*). Durch vergleichende Versuche wurde dargethan, dass das aus Borneolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, durch Erhitzen mit Wasser erhaltene Camphen, $C_{10}H_{16}$ (Schmp. 51°, Sdp. 160—161°), identisch ist mit dem durch Einwirkung von Natrium auf Campherdichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, gewonnenen Camphen, welches nur durch eine wasserstoffreichere und höher schmelzende Verbindung verunreinigt ist. Beide vereinigen sich mit Salzsäure zu demselben Borneolchlorid. Das Camphenchlorhydrin wird durch Silberacetat in Borneolacetat (farblose, bei 221° siedende Flüssigkeit) und letzteres durch Verseifen in Borneol übergeführt. Ebenso wird das Camphen selbst beim anhaltenden Erhitzen mit verdünnten Säuren zum Theil in Borneol verwandelt. Bei der Oxydation liefert es Campher. Endlich wird durch die Einwirkung von Chlor auf Camphenchlorhydrin Campherdichlorid erzeugt. Pinner.

Ueber α- und β-Phenanthrencarbonsäure mit Bemerkungen über die Constitution des Phenanthrens von F. R. Japp (*Chem. Society 1880, I, 83*). Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenanthren entstehen zwei isomere Sulfosäuren, deren Kalksalze sich durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennen lassen. Durch Destillation der aus den Kalksalzen gewonnenen Kali- oder Natronsalze mit Blutlaugensalz erhält man Nitrile, welche durch alkoholisches Kali in Phenanthrencarbonsäuren übergeführt werden. Die α-Phenanthrencarbonsäure aus dem schwer löslichen Kalksalz ist von Japp und Schultz schon beschrieben (diese Berichte X, 1661). Sie schmilzt bei 266°; damals wurde 260° angegeben. Die β-Säure aus dem leicht löslichen Kalksalz krystallisirt aus Eisessig in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln; sie ist sublimirbar; sie liefert ein gut krystallisirendes Natrium- und Bariumsalz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 250—252°. Bei der Oxydation der β-Säure mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Phenanthrenchinon, während die α-Säure Phenanthrenchinoncarbonsäure lieferte. In der β-Säure hängt also die Carboxylgruppe an einem der Kohlenstoffatome, welche im Chinon mit Sauerstoff verbunden sind. Die Bildung von zwei Sulfosäuren aus dem Phenanthren spricht dafür, dass auch der Aethylenrest [---HC=CH---] in einem Benzolkern [---CH=CH---] liegt, so dass im Phenanthren drei Kerne miteinander verkettet wären. Diese Annahme macht Ladenburg's prismatische Auffassung unmöglich, da man nicht drei Prismen so zusammenstellen kann, dass vier Kohlenstoffatome in der Orthostellung stehen. C. Schotten.

Ueber einige Derivate der Phenylessigsäure von P. Ph. Bedson (*Chem. societ. 1880, I, 90*). Das Hauptprodukt der Nitrirung der Phenylessigsäure ist Paranitrophenylessigsäure (Schmp. 150—151°); sie wird aus ihrem schwer löslichen Bariumsalz abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ihr Methyläther schmilzt bei 54—55°, der Aethyläther bei 62—64°. Bei der Oxydation liefert sie Paranitrobenzoësäure, mit Zinn und Salzsäure reducirt Paraamidophenylessigsäure (Schmp. 199—200°). Die neben der Paranitrosäure sich bildende und in deren Mutterlaugen enthaltene Orthonitrophenylessigsäure (Schmp. 137—138°) liefert bei der Oxydation Orthonitrobenzoësäure, bei der Reduction Oxindol. Durch Bromiren der Phenylessigsäure nach der Methode von Barth und Weselsky mittels HgO und Br entstehen Para- u. Orthobromphenylessigsäure. Das Rohprodukt der Bromirung mit Brom im geschlossenen Rohr mehrere Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt lieferte eine zweifach gebromte Säure. Bei der Nitrirung des gebromten Rohprodukts entstehen drei isomere Bromnitrosäuren, die durch Reduction in die entsprechenden Bromamidosäuren übergehen. Die eine der Bromnitrosäuren (Schmp. 113—114°) ist durch Oxydation in *p*-Brom-*m*-Nitrobenzoësäure übergeführt worden. Schotten.

Einige neue Azofarbstoffe von James H. Stebbins (*Americ. chem. soc. I, 465*). Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit einer wässerigen Lösung von Diazobenzolnitrat erhält man nach kurzer Zeit braune lange Nadeln der Verbindung $C_6H_5N=N.C_6H(NO_2)_3OH$, unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser unter partieller Zersetzung, ebenso in warmem Alkohol mit schön gelber Farbe löslich. Beim Mischen einer alkalischen Pyrogallollösung mit 1 Mol. Diazobenzolnitrat in wässeriger Lösung entsteht ein rother Niederschlag von Azobenzolpyrogallol $C_6H_5N=N.C_6H_2(OH)_3$, welches aus Eisessig und Nitrobenzol in rothbraunen Nadeln krystallisirt und in alkoholischer Lösung Wolle und Seide goldgelb färbt. Eine alkalische Phloroglucinlösung giebt mit Sulfodiazobenzol einen Orangefarbstoff. Eine Lösung von *a*-Toluylendiamin vom Schmp. 99° giebt mit Diazobenzolnitrat feine rothe Nadeln des Nitrats der Verbindung $C_6H_5N=N.C_6H_2(NH_2)_2CH_3$. Die durch Ammoniak abgeschiedene freie Base bildet gelbe Krystalle. Salzsaures Diazonaphtalin in wässeriger Lösung giebt mit einer alkoholischen Lösung von Naphtylendiamin einen braunen, in Nadeln krystallisirenden Farbstoff $C_{10}H_7N=N.C_{10}H_5(NH_2)_2.HCl$. Eine alkalische Lösung von Kresolsulfosäure giebt mit einer Lösung von Diazobenzolnitrat die Verbindung $C_6H_5N=N.C_6H_2(HSO_3)OH.CH_3$, braune metallglänzende Nadeln, in Alkohol mit orangegelber Farbe löslich. Döbner.

Ueber ein neues Isomeres des Santonins von S. Cannizzaro und L. Valenti (*Gazz. Chimic Ital. X, 42*). Wenn man 1 Gewichtsth. Santoninsäure mit 10 Gewichtsth. concentrirter Schwefelsäure etwa 3 Stunden im Wasserbade erhitzt und darauf mit Wasser verdünnt, so krystallisirt nach 24 Stunden das neue Isomere des Santonins aus, welches im reinen Zustande bei 137 — 138° schmilzt. Bei der Behandlung mit Natriumhydrat in wässeriger Lösung geht die obige Verbindung in metasantoninsaures Natrium über.

Ferd. Tiemann.

Beitrag zur Kenntniss der Chinarinden von O. Hesse (*Ann. 200, 302*). In einer der Cuscorinde ähnlichen Chinarinde (wahrscheinlich auch von Cinchona Pelletierana stammend) wurden ausser Aricin (0.21 pCt.) und Cusconidin (0.35 pCt.) zwei neue Alkaloïde aufgefunden, Cuscamin (krystallisirt) und Cuscamidin (amorph). Sie werden beide nach Entfernung des Aricins mittelst Essigsäure durch wenig Salpetersäure als Nitrate gefällt und durch Ueberführung in die Oxalate von einander getrennt, wobei das Cuscamidinoxalat in Lösung bleibt. Das Cuscamin krystallisirt aus Weingeist in platten Prismen, die in Aether, Chloroform und heissem Weingeist leicht löslich sind, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen mit brauner Farbe sich lösen, durch concentrirte Salpetersäure gelb gefärbt werden, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure blaugrün, beim Erwärmen braun färben. Es schmilzt unter Braunfärbung bei 218°. In saurer Lösung zeigt es keine Fluorescenz, durch Eisenchlorid wird es nicht gefärbt, aus seiner essigsauren Lösung durch Ammoniak oder Natronlauge flockig niedergeschlagen. Es schmeckt schwach beissend, in seinen Salzen zusammenziehend und schwach bitter. Das Chlorhydrat ist eine leicht lösliche Gallerte; das Gold- und Platinsalz sind gelbe, amorphe Niederschläge; das Bromhydrat bildet farblose Blätter; das Jodhydrat ist ein weisser, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Das Nitrat bildet zarte, in Wasser fast unlösliche Nadeln, das neutrale Sulfat zarte Nadeln, das saure Sulfat derbe Prismen, das neutrale Oxalat zarte, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser lösliche Nadeln, das saure Oxalat sternförmige Prismen. Das Acetat ist leicht löslich, das Sulfocyanat ist ein weisser, das Chromat ein gelber, amorpher Niederschlag. Das Cuscamidin gleicht ganz dem Cusconidin und unterscheidet sich von demselben nur durch die Fällbarkeit mit Salpetersäure.

Pfitzer.

Ueber das Gardenin von J. Stenhouse und C. E. Groves. (*Ann. Chem. 200, 311.*) Das vor 20 Jahren von dem Verf. isolirte Gardenin, dem jetzt unter Vorbehalt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_6$ zugeschrieben wird und das im Dekamaligummi neben einem bei 158° siedenden Terpen $C_{10}H_{16}$ vorkommt, geht bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure in Gardeniasäure, $C_{14}H_{10}O_6$, über. Die Gar-

deniassäure bildet tief carmoisinrothe Nadeln, die bei 228° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen und unlöslich in Wasser, Petroleumäther, fast unlöslich in Aether und Benzol sind, leicht in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe sich lösen und durch Salpetersäure weiter oxydirt werden. Beim Kochen mit Eisessig liefert sie Acetylgardeniassäure, $C_{14}H_8O_6(C_2H_3O)_2$, in lichtorangerothen, glänzenden Nadeln, die bei 230° sich bräunen, bei 244° geschmolzen sind und nur in kochendem Alkohol sich leicht lösen. In verdünnter Sodalösung löst sich diese Verbindung unter Veränderung mit purpurrother Farbe. In Berührung mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure geht die Gardeniassäure in Hydrogardeniassäure, $C_{14}H_{14}O_6$, über, welche in glänzenden, platten Nadeln krystallisirt, bei 190° schmilzt und sich leicht in heissem Weingeist, Benzol und Eisessig löst. In verdünnter Sodalösung löst sich die Säure mit blass orangerother Farbe, die beim Kochen der Lösung purpurroth wird. Bei vorsichtiger Oxydation geht sie wieder in Gardeniassäure über.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber einige auf die Harnausscheidung bezügliche Thatsachen v. Ch. Richet u. Moutard-Martin *(Compt. rend. 90, 186)*. Einspritzungen von destillirtem Wasser in die Venen von Hunden hemmen in kleinen Dosen (5 ccm auf 1 kg Hund) die Harnsecretion und unterdrücken sie in grösseren Dosen vollständig. Werden kleine Quantitäten Chlornatrium eingespritzt, so tritt nach kurzer Zeit Polyurie ein. In derselben Weise wirken andere normale Harnbestandtheile diuretisch, wie Harnstoff, Phosphate etc., ferner Stoffe, die leicht in den Harn übertreten, wie Zucker.

Baumann.

Wirkungen der Einspritzung von Zucker und Gummi in die Venen v. Moutard-Martin u. Richet *(Compt. rend. 90, 98)*. Nach Einspritzung von Lösungen verschiedener Kohlehydrate in die Venen von Hunden tritt sehr bald Polyurie und Glycosurie ein. Werden auf diese Weise grössere Mengen von Zucker Thieren einverleibt, so tritt derselbe reichlich in den Magen und Darm über. Das Dextrin verhält sich unter den angeführten Bedingungen ganz ähnlich wie Zucker, nur die Steigerung der Harnabsonderung ist etwas geringer als nach den Zuckereinspritzungen. — Gummilösungen bewirken, ins Blut eingespritzt, schon in geringen Mengen, eine Verminderung der Harnabsonderung, in etwas grösseren Dosen heben sie die Harnsecretion ganz auf, während zugleich eine erhebliche Steigerung des Blutdruckes eintritt.

Baumann.

Ueber die Erscheinungen, welche durch die Unterbindung der vena cava unterhalb der Leber hervorgerufen werden, v. P. Picard *(Compt. rend. 90, 100).* Nach Unterbindung der Vena cava unterhalb der Leber bei Hunden wird die Secretion der Galle vermindert und hört bald beinahe ganz auf; der Fibringehalt des Blutes aus der Carotis ist verringert; die Leber enthält beträchtliche Mengen von Zucker (1.7 bis 2 pCt.), das Blut in den unteren Partien ist reicher an Hämoglobin als dasjenige, welches in den oberen Theilen frei circulirt. Baumann.

Entgegnung auf die „Abwehr" des Herrn Professor Maly in Angelegenheiten des Hydrobilirubins (Urobilirubin) v. Dr. L. Disque. *Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie Bd. 21, 176—178.* Preusse.

Ueber Eiweisskörper verschiedener Samen v. H. Ritthausen *(Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie 21, 81—104).* Die aus Pflanzensamen durch Behandlung derselben mit verdünnten Lösungen von Kali, Baryt oder Kalk gelösten und durch verdünnte Säuren wieder abgeschiedenen Eiweisskörper zeigen in ihrer Zusammensetzung keine wesentliche Verschiedenheit gegen die mit verdünnter Kochsalzlösung (nach der von Hoppe-Seyler angegebenen Methode) durch nachherigen Zusatz von Wasser und Kohlensäure erhaltenen Produkte. Eiweisskörper mit einem Stickstoffgehalt von mehr als 18 pCt. sind in den Oelsamen sehr verbreitet (Conglutin). Neben den Eiweisskörpern enthalten diese Samen meist nur geringe Mengen anderer Stickstoffverbindungen. Die Mehrzahl der bis jetzt untersuchten stickstoffreichen Eiweisskörper enthält weniger Kohlenstoff als das thierische Eiweiss. — Die folgende Tabelle giebt die hauptsächlichsten Werthe der Analysen:

	Mittelst Kaliwasser			Kochsalzwasser dargestellt.			
	Erdnuss	Sonnenblume	Sesam	Erdnuss	Sonnenblume	Sesam	Cocosnuss.
C	51.52	51.88	52.08	51.40	51.51	51.19	50.88
H	6.71	6.66	6.81	6.64	6.76	7.15	6.82
N	18.13	17.99	17.86	18.10	18.21	18.38	17.87
S	0.55	0.71	1.19	0.58	0.61	1.40	1.03
O	23.19	22.76	22.06	23.28	22.91	21.88	23.40.

Aus dem Rapssamen konnte durch Extraction mit Kochsalzlösung und durch Fällen mit Wasser und Kohlensäure kein Eiweisskörper gewonnen werden. — Aus der Kartoffel wurde ein Eiweisskörper erhalten, dessen Zusammensetzung nahe übereinstimmt mit dem Serumalbumin. Preusse.

Ueber die Peptone und ihr Verhältniss zu den Eiweisskörpern v. Dr. Albrecht Kossel *(Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie 21, 179—184).* Enthält eine Kritik neuerer Arbeiten über Peptone. Preusse.

Ueber das Glycogen bei den Infusorien v. A. Certes *(Compt. rend. 90, 77)*. Die verschiedensten Infusorien zeigen während des Lebens einen Gehalt an Glycogen, das an der rothbraunen Färbung, welche mit einer verdünnten Jodlösung eintrat, erkannt wurde. Als Reagens diente das von Rausier zuerst benützte Jodserum. Das Glycogen ist in den lebenden Organismen nicht gleichmässig verbreitet und ist kurze Zeit nach dem Tode derselben nicht mehr nachweisbar.

Baumann.

Bemerkungen über das Chlorophyll von Pringsheim *(Compt. rend. 90, 161)*. Die Chlorophyllkörner der grünen Pflanzen enthalten eine ölartige, krystallisirbare Substanz, das Hypochlorin, das von den gleichen Lösungsmitteln wie das Chlorophyll aufgenommen wird. Das Hypochlorin entsteht nur unter der Einwirkung des Lichtes und ist wahrscheinlich das erste Umwandlungsprodukt der Kohlensäure in der Pflanze. Das Chlorophyll zersetzt sich bei starker Beleuchtung mittelst einer Linse in der lebenden Zelle unter den Augen des Beobachters, zugleich findet hierbei eine gesteigerte Sauerstoffabsorption statt. Das Hypochlorin verschwindet in concentrirtem Sonnenlichte, noch rascher als das Chlorophyll, bei Gegenwart von Sauerstoff. Bei Ausschluss des Sauerstoffs ist auch das concentrirte Sonnenlicht ohne Einfluss auf das Hypochlorin und das Chlorophyll. — In Betreff der Schlüsse auf die Functionen des Chlorophylls in der Pflanze, muss auf das Original verwiesen werden.

Baumann.

Ueber das Tannin im Sumachlaub von H. Macagno *(Chem. News 41, 63)*. Bestimmungen des Tanningehaltes von oberen und unteren Blättern desselben Sumachzweiges zeigen, dass die unteren (älteren) Blätter weniger Tannin enthalten, als die oberen. Eine Abnahme des Tanningehaltes im Verlaufe der Vegetationsperiode erhellt auch daraus, dass derselbe von Mitte Juni bis Mitte August von 17.45 auf 8.77 pCt. bei den unteren, von 21.19 auf 15.34 pCt. bei den oberen Blättern sinkt.

Myllus.

Beitrag zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile von Stereocaulum Vesuvianum v. Micchele Cappola *(Gazz. Chim. X, 9)*. Der Verf. hat aus dieser Pflanze, welche beim Verbrennen eine an Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde sehr reiche Asche hinterlässt, durch Ausziehen mit Kalkmilch, Fällen der Auszüge mit Bleiessig, Zersetzen des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff, Aufnehmen der dadurch in Freiheit gesetzten organischen Verbindungen in Aether u. s. w. neben einem harzigen Farbstoff eine Säure (Schmelzp. 179 bis 181°) isolirt, welche allem Anschein nach Bernsteinsäure ist.

Ferd. Tiemann.

Alcaloid in Aethusa Cynapium von W. Bernhardt *(Arch. Pharm. XIII, 117)*. Durch Destillation mit Kalkmilch lässt sich aus den Früchten der Aethusa Cynapium ein flüssiges Alkaloid gewinnen

von ähnlichen Eigenschaften, mit denen Walz (*Neues Jahrb. Pharm. XI, 251*) ein solches beschreibt. Mylius.

Ueber das Podophyllin von J. Guaresci (*Gazz. Chim. X, 16*). Das aus den Wurzeln verschiedener, der Familie der Berberideen angehörenden Pflanzen und vorzüglich aus Podophyllum peltatum in Nordamerika dargestellte Podophyllin, welches besonders in England als Drasticum und Cholagogum häufig angewendet wird, besteht etwa zu zwei Dritteln aus einem in Aether löslichen Harz und zu einem Drittel aus einer in Aether unlöslichen Materie. Die letztere enthält ein Glucosid, aus welchem bei der Einwirkung sowohl von Emulsin als auch von verdünnter Schwefelsäure Glucose abgespalten wird. Das zweite Spaltungsprodukt konnte bis jetzt nicht näher charakterisirt werden. Bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert das Podophyllin aromatische Verbindungen: 1) eine aus wässeriger Lösung durch Bleiacetat fällbare Säure, deren verdünnte wässerige Lösung durch Eisenchlorid blau und bei nachherigem Zusatz von Ammoniak oder Soda lebhaft roth gefärbt wird, 2) eine in dicken, kurzen Prismen krystallisirende Säure, welche die Eigenschaften der Paroxybenzoësäure besitzt und 3) eine Substanz, deren wässerige Lösung die Reactionen des Brenzcatechins zeigt. Das Podophyllin stimmt in einigen seiner Eigenschaften mit dem Convolvulin und dem Turpethin von Spirgatis überein.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue massanalytische Bestimmungsmethode des Mangans und des Kobalts von C. Rössler (*Ann. Chem. 200, 323*) ist bereits in diesen Berichten XII, 925 mitgetheilt.

Titrimetrische Bestimmung des activen Sauerstoffs in Bariumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd von Armand Bertrand (*Monit. scient. 1880, 207*). Die Methode beruht auf Reactionen, welche durch die nachstehenden Formeln gegeben werden:

$$BaO_2 + 2\,HCl = H_2O_2 + BaCl_2\,;$$
$$H_2O_2 + 2\,KJ = K_2O + H_2O + I_2.$$

Die Titration des abgeschiedenen Jodes geschieht durch Natriumhyposulfitlösung, ohne Zuhülfenahme von Stärke; das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die braune Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Gabriel.

Ueber die Darstellung einer arsenikfreien Schwefelsäure und einige Eigenschaften der arsenigen Säure von F. Selmi (*Gazz. Chemic X, 40*). (S. diese Berichte XII, 206.) Die reine Schwefelsäure des Handels oder die mit Schwefelwasserstoff, Sulfüren oder

Oxydationsmitteln gereinigte Schwefelsäure ist nicht immer frei von Verbindungen des Arsenike, selbst wenn dieses Element durch die Marsh'sche Probe darin nicht mehr angezeigt wird. — Um Spuren von Arsenik in der Schwefelsäure nachzuweisen, muss man mit mindestens 1 k arbeiten. Man fügt dazu 300 g Wasser und Bleichlorid, unterwirft das Gemisch der Destillation und prüft die zuerst übergehenden Antheile mit Schwefelwasserstoff. — Das Bleichlorid kann zweckmässig zur völligen Reinigung der Schwefelsäure benutzt werden, nachdem zuvor der grösste Theil des Arseniks durch Schwefelwasserstoff entfernt ist. — Die in der Schwefelsäure enthaltene Arsenikssäure ist nicht so feuerbeständig, als man gewöhnlich glaubt, $^1/_{12}$ der letzteren geht bei der Destillation mit der Schwefelsäure über, in welcher sie gelöst war. — Indem man Schwefelwasserstoffgas und Luft auf mit Wasser bedeckten Phosphor einwirken lässt, erhält man ein Reagens, welches selbst bei Gegenwart überschüssiger schwefliger Säure arsenige Säure als Arsentrisulfid fällt, ohne dass dabei bemerkbare Mengen der schwefligen Säure zersetzt werden. F. Tiemann.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Körper von G. Roster (*Gazz. Chim. X, 13*). Eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz, so gross wie der Kopf einer Stecknadel, wird auf den Quecksilberbehälter eines an einer Unterlage horizontal befestigten Thermometers gebracht. Man schiebt darauf über das Thermometer eine Röhre von Messing von 2—3 mm Wandstärke, etwa 3 cm Durchmesser und 35 cm Länge, welche an dem einen Ende verschlossen und auf eine Länge von 17 cm gleichmässig von einer zweiten, bis auf die lose passenden Durchlassöffnungen verschlossenen Messingröhre von 8 cm Durchmesser umgeben ist. Das Ganze wird so angeordnet, dass das Thermometer sich in der Axe der ersten Röhre befindet, welche 5 cm von dem offenen Ende mit einem Glasfensterchen versehen ist. An der correspondirenden Stelle der äusseren Röhre ist ein etwas grösseres Fenster angebracht, so dass man bequem von aussen die auf dem Quecksilberbehälter liegende Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, beobachten kann. Man erhitzt nun die äussere Röhre an der entgegengesetzten Seite mittelst einer Gasflamme und verschliesst die Oeffnung der inneren Röhre, durch welche das Thermometer eingeführt worden ist, mit einem Wattestopfen, sobald etwa vorhandene Spuren von Feuchtigkeit entwichen sind. Nach diesem Verfahren wird der Schmelzpunkt mithin in einem Luftbade mittelst eines horizontal liegenden Thermometers genommen. Die unmittelbare Berührung der zu prüfenden Substanz mit dem Quecksilberbehälter des Thermometers gestattet eine sehr genaue Schmelzpunktsbestimmung, die Temperatur steigt

langsam und stetig, und von Luftströmungen herrührende Störungen sind bei der beschriebenen Anordnung des Apparates ausgeschlossen.

Tiemann.

Ueber die Trennung und Bestimmung des Cadmiums in Gegenwart von Zink mit Bemerkungen über die Trennung von Kupfer, Cadmium und Zink von C. Clarke Hutchinson (*Chem. News 41, 28—30*). Zur Trennung von Zink und Cadmium fällt man die Lösung der beiden Metalle nach Verjagung der überschüssigen Säure mit concentrirter Natriumcarbonatlösung, wäscht die gefällten kohlensauren Salze auf einem Filter aus, spült sie mit wenig Wasser in eine Schale und setzt eine gesättigte Lösung von Ammoniumsesquicarbonat hinzu. Nach mehrstündigem Stehen ist alles Zinkcarbonat in Lösung gegangen. Das Cadmiumcarbonat wird auf einem Filter gesammelt, geglüht und als Oxyd gewogen. Dabei muss man sorgfältig die Reduction des Cadmiumoxyds vermeiden, da sich sonst das Metall verflüchtigt. — Das Zink wird in der Lösung mit Schwefelnatrium titrirt. — Um Kupfer von Cadmium und Zink zu trennen, fällt man es aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung durch Schwefelcyankalium. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockene verdampft, in Ammoniak gelöst und mit Cyankalium titrirt. Zink und Cadmium fällt man durch Natriumcarbonat und bestimmt sie nach der oben angegebenen Methode.

Will.

Ueber den relativen Werth verschiedener Methoden der fractionirten Destillation v. F. D. Brown (*Chem. soc. 1880, I, 49.*) Systematisch angestellte Versuche ergaben, dass die Scala der Brauchbarkeit der Apparate für fract. Destillation folgende ist: Retorte, T Rohr, Dephlegmatorrohr von LeBel u. Henninger, schräg ansteigendes Kühlrohr mit T Stück, Aufsatzrohr mit Drahtgazeeinsätzen (eigener Construction). Der letztere Apparat leistet mit 5 Destillationen soviel wie ein Dephlegmatorrohr mit 10. Er gestattet nämlich aus einem Gemenge von Benzol und Schwefelkohlenstoff in 4 Gängen völlig reines Benzol zu gewinnen. Es gelingt, in einer Destillation den leichtest siedenden Bestandtheil fast rein zu erhalten, wenn man einen (in der Abhandlung beschriebenen) Apparat anwendet, mittelst dessen die Dämpfe des Gemenges, bevor sie condensirt werden, genau auf die Siedetemperatur des flüchtigsten der Bestandtheile abzukühlen sind. Aus allen Versuchen geht hervor, dass systematische Waschung der Dämpfe (durch Dephlegmatoren) und partielle Kühlung nicht identische Processe sind und dass sich durch partielle Kühlung die günstigsten Resultate erreichen lassen.

Myllus.

Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper v. W. H. Perkin (*Chem. soc. 1880, 121*). Das lästige Auftreten der Stickstoffsäuren bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen im

Sauerstoffstrom war bisher nicht zu beseitigen, da Kupfer in diesem Falle nicht anwendbar ist. Es hat sich nun gezeigt, dass neutrales (eher etwas saures als alkalisches), Kaliumchromat, mit welchem das Verbrennungsrohr in einer Länge von 4—5 Zoll beschickt wird, im Stande ist, die sich bildenden Stickstoffverbindungen zu oxydiren und zu binden. Man wendet das Salz entweder im gekörnten Zustande oder in Form damit imprägnirter Bimsteinstücke an und erhitzt die Stelle des Rohres, an welcher es liegt, bis zur dunklen Gluth. — Das Salz absorbirt übrigens auch Schwefligsäure, ersetzt demnach gleichzeitig das gebräuchliche Bleisuperoxyd, resp. Bleichromat und das metall. Kupfer. Mylius.

Studien über den Farbstoff der Wein- und Heidelbeeren, sowie über die künstliche Färbung der Rothweine v. Ad. Andrée *(Arch. Pharm. XIII, 90)*. Es wird ausgeführt, dass nicht mehrere Weinfarbstoffe existiren, vielmehr die verschiedenen Farbreactionen, welche bei den Untersuchungen von Rothweinen mittelst desselben Reagens zu beobachten sind, auf Verschiedenheiten im Verhältniss der übrigen Weinbestandtheile zurückgeführt werden müssen. — Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff werden als identisch betrachtet und für diese Ansicht geltend gemacht, dass ihre Reactionen mit einander übereinstimmen wenn man dafür Sorge trägt, dass sich beide unter genau gleichen Bedingungen in Lösung befinden, zumal was den Gehalt an Alkohol und Säure anbetrifft. Man kann daher thatsächlich einen jungen Rothwein von einem mit Heidelbeeren gefärbten nicht unterscheiden. — Um den Farbstoff der Heidelbeeren sowohl, wie den des Weines möglichst rein darzustellen, wird empfohlen, die gefärbten Säfte mit Bleiessig zu fällen, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Schwefelblei mit Essigsäure und Alkohol auszuziehen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleibt der Farbstoff als indigblaues Pulver zurück. Er ist in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich, geht aber unter Beihilfe von Säuren sofort in Lösung. — Die Thatsache, dass ältere Weine und alte Heidelbeerauszüge mit Alkalien grün gefärbt werden, wird darauf zurückgeführt, dass gleichzeitig mit der normalen blauen Färbung durch die mit der Zeit veränderten Extractivstoffe dieser Säfte Gelb oder Braun erzeugt wird. Aus alten Weinen oder Heidelbeeren dargestellter Farbstoff zeigt dieselben Eigenschaften, wie der aus frischen gewonnene. Mylius.

Bemerkungen über Alkaloide v. F. Tattersall *(Chem. News 41, 63)*. Delphinin mit dem gleichen bis doppelten Gewicht Aepfelsäure verrieben giebt nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine orange Färbung, welche durch rosa und violet nach eini-

gen Stunden in schmutzig-blau übergeht. Morphin wird mit Schwefelsäure und arsensaurem Natron violet, beim Erhitzen meergrün. Mylius.

Wirkung von Knochenkohle auf reine Zuckerlösungen v. P. Casamajor *(Chem. News 41, 66)*. Zwei Versuche ergaben, dass Knochenkohle 0.62 pCt. ihres Gewichts an Zucker aus Lösungen absorbirt, ein Umstand, welcher bei Entfärbung von Zuckerlösungen zum Zwecke der optischen Prüfung zu berücksichtigen ist. Mylius.

149. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Graf Charles de Montblanc und Lucien Gaulard in Paris. Apparate zur Bereitung von Ammoniaksoda. (D. P. 8498 v. 20. Mai 1879.) Die Apparate gestatten einen continuirlichen Betrieb. Das Kochsalz kommt in einen Behälter, in welchen von oben durch ein unten durchlöchertes Rohr Wasser bis auf den Boden geführt wird. Die Kochsalzlösung fliesst in ein den ersteren umgebendes Reservoir, in welchem ein Schwimmer sich befindet, der, mit dem Hahn verbunden, den Wasserzufluss abstellt, wenn die Lösung ein bestimmtes Niveau erreicht hat. Letztere fliesst durch eine Tauchröhre auf den Boden des Ammoniakabsorptionscylinders. Dieser ist durch Scheidewände in mehrere Abtheilungen getheilt, welche durch kleine, ein wenig unterhalb der Scheidewände beginnende abwechselnd links und rechts befindliche Röhren mit einander verbunden sind. Das Ammoniakgas tritt unten durch eine Brause ein. Wenn die ganze Flüssigkeitssäule gesättigt ist, so wirkt das Ammoniak auf ein Manometer und zeigt das Ende der Absorption an. Die Kohlensäureeinwirkung geschieht in einem System von Cylindern, die unter einander in Verbindung stehen, und in welche Kohlensäure und Lösung gleichzeitig eintreten. Das Rohr, durch welches die Kohlensäure eintritt, ist am unteren Ende mit Flügeln versehen, durch welche das entstandene Natriumbicarbonat an die Peripherie geworfen wird, so dass die Oeffnungen für das Gas nicht verstopft werden. Die Flüssigkeit strömt aus einem Apparat in den andern, derart, dass diese sowohl, als auch die nicht absorbirte Kohlensäure vollständig ausgenutzt werden.

John Cliff in Runcorn. Neuerungen an Sulfatöfen. (Engl. P. 1098 v. 19. März 1879.) Die gebräuchlichen doppelten Bögen, welche das Gewölbe von Sulfatöfen zu bilden pflegen, ersetzt der Erfinder durch einen einfachen Bogen, welcher aus grösseren hohlen Mauerstücken construirt wird.

Walter Weldon in Rede Hall, Burstow. Reinigung der Alkalilaugen. (Engl. P. 8409 v. 22. Juli 1879.) Um die Sulfide in den Rohlaugen zu zerstören, wird ein Manganhydroxyd (Hydrat von Mn_3O_4) zugesetzt. Bei längerer Berührung in der Kälte oder Wärme gehen folgende Reactionen vor sich: $2Na_2S + Mn_3O_4 = 2Na_2O + 2MnS + MnO$ und: $14Na_2O + Mn_2O_3 = Na_2S_2O_3 + 13Na_2O + 12MnS$. Das Manganoxyd wird durch Fällen von Mangansulfat oder Manganchloridlösung mit Kalk oder Magnesia und Durchblasen von Luft erzeugt. Der nach der Reinigung entstandene Manganniederschlag wird in Salzsäure gelöst oder kommt zu der Chlormanganlösung, die sich bei der Weldon'schen Chlorbereitung ergiebt. (Das Verfahren ist dem der Chemischen Fabrik Rheinau für Deutschland patentirten ähnlich; vgl. d. Ber. Bd. XII, S. 2388).

Fred. Paur in Montbéliard. Verfahren zur Entschwefelung von Schwefelkiesrückständen. (D. P. 8730 v. 22. Mai 1879.) Die schwefelhaltigen Rückstände werden mit Kaliumpermanganatlösung gekocht. Es bildet sich Natriumsulfat und Mangansuperoxyd. Ersteres wird durch Waschen entfernt; letzteres bleibt bei dem Eisenoxyd und gestattet dessen Verwendung als manganhaltiges Eisenerz.

Orazio Lugo in Flushing, New York. Reinigung von Gas. (Engl. P. 1410 v. 9. April 1879.) Das Leuchtgas wird durch Berührung mit Thierkohle gereinigt. Vor dem Eintritt wird es je nach der Menge der Unreinigkeiten mit 0.8 bis 2.9 Volumproc. Luft gemischt. Diese Luft soll den Schwefelwasserstoff zersetzen; der Stickstoff der Luft soll unter dem Einfluss der Kohle Ammoniak bilden. Damit die Kohle durch Aufnahme von Aethylen die Leuchtkraft des Gases nicht schwäche, ist dieselbe mit Kohlentheer getränkt. Durch dies Verfahren soll der Scrubber und die Apparate zur Reinigung mit Kalk und Eisenoxyd überflüssig werden.

J. Spooner Howard, Fr. Gordon Bates und Fr. Palmer Pendelton in Philadelphia. Fabrikation von Aluminium und Aluminium-Legirungen. (Engl. P. 1909 v. 17. Apr. 1879.) Die Erfinder behaupten, Aluminium darzustellen durch Erhitzen einer Mischung von gefällter Thonerde, Kohle und Kochsalz (auf 1 Pfund engl. der ersteren 1 Unze resp. 3 Unzen der letzteren) in einem Tiegel auf 700° F., und Aluminiumlegirungen durch einfaches Einführen von Thonerde in geschmolzene Metalle, z. B. Kupfer. (Schade, dass diese Erfinder nicht schon früher die Herren Wöhler und Ste. Claire Deville belehrt haben, wie einfach Aluminium zu erhalten ist!).

Jean Marie Harmet in Lyon. Verfahren zum Entphosphorn des Eisens in der Bessemerbirne in zwei Operationen. (D. P. 8949 v. 20. März 1879.) Das Eisen wird zunächst in einer mit saurem Futter versehenen Birne entkieselt und entkohlt. Sodann

wird das von der Schlacke getrennte Eisen in eine zweite mit basischem Futter versehene Birne umgegossen und dort entphosphort. Die Zusammensetzung weder des sauren noch des basischen Futters ist angegeben.

Fred. Thom. Reade in London. Entphosphorung von Eisen. (Engl. P. 1877 v. 22. April 1879. Durch das im Bessemer-Converter befindliche Metall wird zusammen mit der Luft gepulverter Kalkstein geblasen.

Ant. Franç. Grebel in Paris. Emailliren von Gusseisen. (Engl. P. 1183 v. 22. März 1879.) Der Gegenstand wird beim Giessen selbst emaillirt, indem die Form erst mit fein gepulvertem Kalk versehen wird, um ein Anhaften des Emails an dem Formrand zu vermeiden, und alsdann einen Ueberzug des fein gepulverten Emailglases erhält, das durch die Wärme des geschmolzenen Eisens schmilzt und sich innig mit dem Eisen verbindet.

Dugald Clerk und Ch. Alb. Fawsitt in Glasgow. Schutz für Eisen und Stahl. (Engl. P. 1182 v. 25. März 1879.) Schmiedbares Eisen oder Stahl wird mit Platinfolie bedeckt, das bei der Schmiedetemperatur durch Walzen oder Hämmern darauf befestigt wird. Das so verplatinirte Blech soll besonders zur Herstellung von Destillirapparaten dienen.

Edw. Will. Parnell in Liverpool. Fabrikation von Zinkpigment. (Engl. P. 549 v. 12. Februar 1879.) Eine alkalische Zinklösung wird zunächst zur Abscheidung von Verunreinigungen mit ein wenig Schwefelalkalilösung versetzt und nach Trennung des Niederschlags vollständig damit gefällt. Parnell schlägt vor, die in den Rohlaugen der Sodafabrikation enthaltenen Sulfide mit alkalischer Zinklösung zu entfernen und auf diese Weise Zinksulfid als Nebenprodukt zu erhalten.

John Cawley in Deptford. Fabrikation von Schwefelzink. (Engl. P. 1047 v. 17. März 1879.) Th. Griffiths in Birkenhead. Fabrikation von Schwefelzink. (Engl. P. 1131.) Beide Patente stimmen im wesentlichen mit dem D. Pat. Griffiths und Cawley, No. 8138 v. 29. März 1879 überein; vergl. d. Ber., Bd. XII, S. 2390.

George Mc Roberts in Glasgow. Explosivstoff. (Engl. P. 1090 v. 19. März 1879.) Die Erfindung bezieht sich auf das Nobel'sche gelatinöse Sprengmittel, das aus einer Mischung von Nitroglycerin mit Schiessbaumwolle oder Methylnitrat und Schiessbaumwolle besteht. Diesem Stoff setzt der Erfinder noch Baumwolle, Kieselguhr, Sägespähne, Kohlepulver oder andere absorbirende nicht explosive Körper zu.

John Watson in Gateshead. Fabrikation von Portland-Cement. (Engl. P. 1510 v. 17. April 1879.) Der Erfinder mischt Hohofenschlacken (z. B. 2 Th.), mit Kalk (z. B. 5 Th.) und Thon (z. B.

2 Th.), calcinirt und mahlt die Massen. (Hohofenschlacken sind schon oft als Zusatz zu Cement verwendet worden.)

A. Ch. Aug. Holtzapfel in Newcastle. Schutzmittel für Schiffsböden etc. (Engl. P. 1028 v. 15. März 1879.) Mischung aus Theer, Holzgeist, Harz, Schellack, Terpentinöl, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Schwefelantimon, Arsenik.

Iwan Levinstein in Manchester. Darstellung von orange und scharlachrothen Farbstoffen. (Engl. P. 623 v. 15. Febr. 1879.) Die Orange-Farbstoffe, die durch Einwirkung von α- oder β-Naphtolsulfosäure auf Diazobenzol oder dessen Homologe entstehen, bestehen aus einem rothen und einem orange Farbkörper. Durch Digeriren mit ammoniakalischem Holzgeist oder Spiritus, in welchem das Scharlachroth unlöslich ist, werden dieselben von einander getrennt. Die Lösung des Orange-Farbstoffs wird eingedampft.

Paulin Poulin in Chaulnes, Frankreich. Scheidung wollener von baumwollenen Gespinnstfasern. (Engl. P. 1512 v. 18. April 1879.) Die gemischten Stoffe werden in einer Lösung von Chlorcalcium von 20° B, oder auch in mit Salzsäure angesäuerter Kochsalzlösung durch Kochen von der Baumwolle befreit. (Beide Methoden sind nicht neu.)

Conrad Stierlin in Paris. Künstliches Leder. (D. P. 9140 v. 13. Juni 1879.) Gekrempelte Watte wird in ein Bad aus 25 Th. Leim, 75 Th. Wasser, 20 Th. Thon und 5 bis 10 Th. Gerbstoff gebracht, ausgerungen und noch 12 bis 24 Stunden in einer mit 5 pCt. Glycerin versetzten Abkochung von Eichenrinde gegerbt. Durch die partielle Einwirkung der Gerbsäure auf den Leim wird dieser der Lederhaut ähnlich. Die Faserstoffe sollen die Gefässbündel der Haut nachahmen.

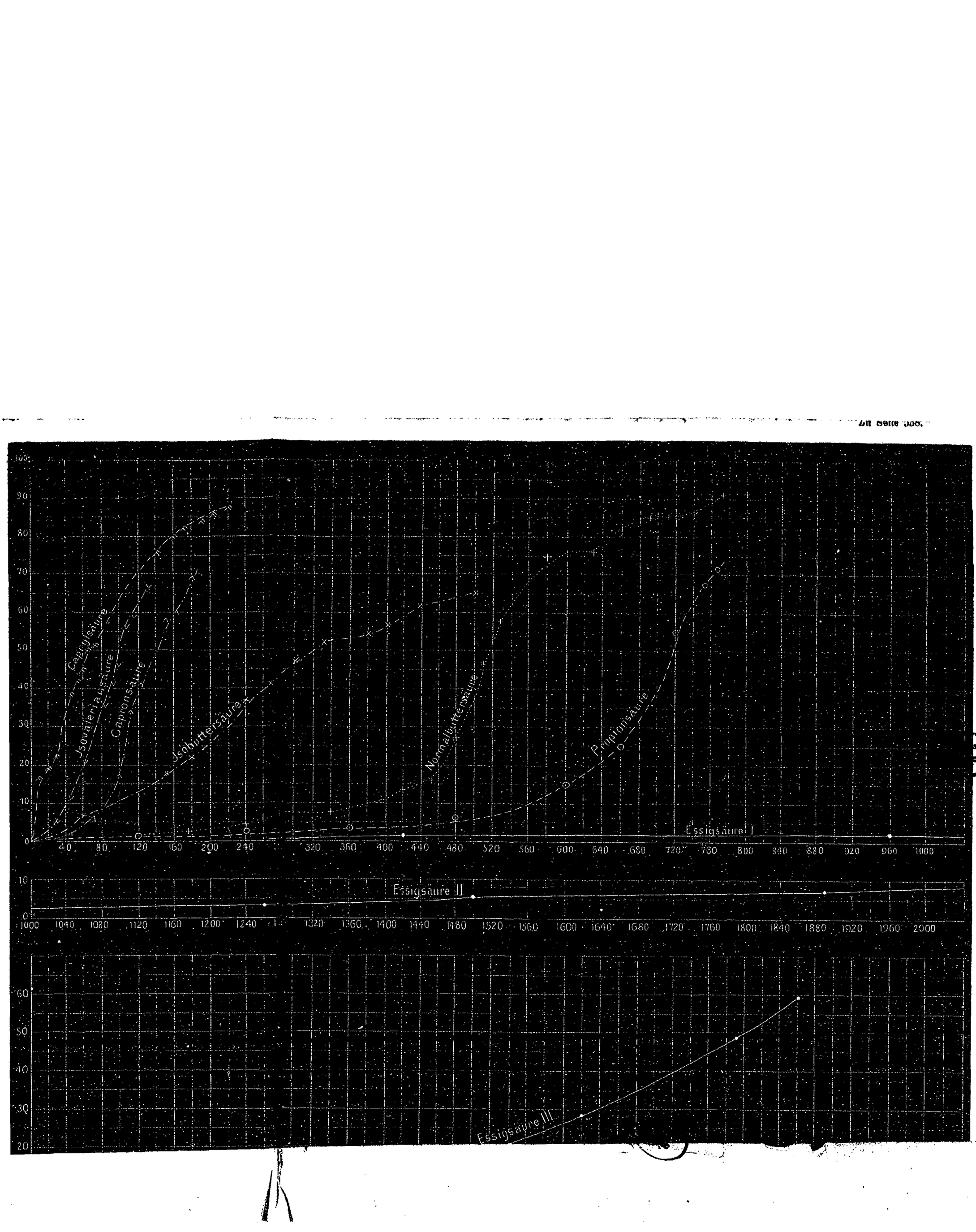
Hugo Alisch in Berlin. Säureheber. (D. P. 9133 v. 14. October 1879.) Ueber dem Säureballon ist ein Sammelbehälter angebracht, von dem aus ein Glasrohr in das Innere des Ballons ragt. Ein Dreiweghahn kann den Behälter mit einer Luftpumpe oder mit der äussern Luft in Verbindung setzen. Wenn Flüssigkeit aus dem Ballon in den Behälter gezogen ist, wobei ein Kugelventil dieselbe am Zurückfliessen verhindert, und die Luftpumpe abgestellt ist, so kann man durch einen am Boden des Behälters befindlichen Hahn die Flüssigkeit nach Belieben abzapfen.

Berichtigungen.

Jahrgang XII, No. 8, S. 256, Z. 8 v. u. lies: „Wärme“ statt „Wasser“.
- XIII, - 4, - 357, - 18 u. 30 v. o. lies: „Citronensäure“ statt „Weinsäure“.
- - - 4, - 370, - 4 v. u. lies: „mehrmaliger“ statt „noohmaliger“.
- - - 4, - 372, - 6 v. u. lies: „aus“ statt „und“.
- - - 4, - 372, - 5 v. o. ist (1 : 100) einzuschalten.

Nächste Sitzung: Montag, 22. März 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.


Caprylsäure
Isovaleriansäure
Caprinsäure
Isobuttersäure
Normalbuttersäure
Propionsäure
Essigsäure I
Essigsäure II
Essigsäure III

Sitzung vom 22. März 1880.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ludwig German,
Georg Jutz,
Benjamin David,
} Chem. Laborat. der techn. Hochschule in München;

Dr. Adolf Mayer, Professor an der Rykslandbowschool in Wageningen [Holland];

Dr. Giacomo Bertoni,
Magnus Bösler, Assistent,
J. Schoelkopf,
Adolf Spiegel,
} Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften, München;

Joh. Friedrich, Königl. Realschule, Neumarkt, Oberpfalz [Bayern];

Albert Herrmann, Chem. Laborat. der Königl. Industrieschule, Nürnberg;

Wilh. Mann, Assistent, Techn. chem. Laborat. d. Polytechnicum,
Theodor Steinkauler, im Phönix,
K. Langer, Pestalozzistrasse 3,
Antonio José de Sampacio, Freienstrasse 257,
E. Bosshard, Seefeldstrasse 72, Riesbach,
A. Schäppi, Thalweil,
} Fluntern, } Zürich;

Dr. Leo Liebermann, Professor am Thierarznei-Institut Budapest;

Dr. J. Lewkowitsch, Breslau, Bahnhofstrasse 13.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Emil Labhardt, Zürich, Chem. Univ.-Laborat. (durch V. Merz und W. Weith);

Otto Güssefeld, Hamburg, an der Alster 6a. (durch H. Hübner und P. Jannasch);

Eugen Cellmann, Göttingen, Rothe Strasse 21 (durch dieselben);

Dr. Georg Klien, Vorstand der landwirthschaftlichen Versuchsstation Königsberg i. Preuss. (durch H. Ritthausen und W. Lossen);

H. Slaughen, Apotheker, Lüttich, rue de l'Université 13 (durch L. de Koninck und W. Spring);

G. Rehs, Assistent a. Univers.-Laborat., Königsberg i. Pr., Rippengasse 4 (durch W. Lossen und H. Ritthausen);

Dr. Adolf Zeeden, Apotheker, Berlin, Weissenburgerstr. 26 (durch F. Tiemann und E. Baumann);

Director August Slawik in Brüx [Böhmen] (durch C. Kefersteín und E. Schering).

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

150. F. Urech: Dampfdichtebestimmungen mit dem zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehyds und einigen seiner Destillationsprodukte.

(Eingegangen am 17. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das in diesen Berichten XII, 1745 beschriebene Verhalten des zähflüssigen Polymeren des Isobutylaldehyds beim Erwärmen und bei der Destillation mit Wasserdampf liess eine Molekulargewichtsbestimmung der Gasform nur unter geringem Drucke (Hofmann's Methode) oder durch Destillation mit Wasserdampf (Naumann's Methode) möglich erscheinen; letzteres, da die Substanz schwer löslich ist in Wasser und mit demselben mit um so geringerer Zersetzung destillirt, je niedriger die Temperatur resp. der Druck gestellt wird. Die bis jetzt nach diesen beiden Methoden vorgenommenen Bestimmungen sind Vorversuche; nach Neubeschaffung des Materials sollen sie in

ausgedehnterem Maasse und unter variirenden Bedingungen wiederholt werden.

Molekulargewichtsbestimmung nach Naumann:

$$\text{Formel } M = \frac{G \,.\, p \,.\, m}{g \,.\, P}.$$

M = Molekulargewicht der Substanz
m = do. des Wassers . . . . = 18
G = Gewicht des überdestillirten Polymeren . = 0.85 g
g = do. do. Wassers . . = 11.78 g
b = Barometerstand während der Destillation . = 737.3 mm
p = Pression des Wasserdampfes beim Siedepunkt (99°) des Gemisches . . . . . = 733.2 mm
P = b — p ebenso Pression des Dampfes des Polymeren 737.3 — 733.2 . . . . . = 4.3 mm

$$M = \frac{0.85 \,.\, 733.2 \,.\, 18}{11.78 \,.\, 4.3} = 211.$$

Dampfdichtebestimmung nach Hofmann.

Das Vacuum war durch Erweiterung des Versuchsrohrs in die Breite vergrössert, indem dem geschlossenen Ende auf eine Länge von etwa 200 mm ein Durchmesser von etwa 25 mm gegeben war, während der übrige Theil nur 8 mm Durchmesser hatte.

G = Gewicht der zu bestimmenden Substanz . = 0.0855 g
V = Volum des Dampfes bei 193° (unreines Anilin) . . . . . = 97.40 ccm
H' = Länge der Quecksilbersäule im Versuchsrohre bei noch nicht hineingebrachter Substanz . . . . . = 656 mm
h' = ebenso nach hineingebrachter Substanz . = 360 mm
H' — h' = 296 mm
H' — h' auf 0° reducirt = h, = 286 mm . . = 0.286 m

Berechnung der Dichte auf Wasserstoff = 2, bezogen nach der Formel:

$$D = \frac{2 \,.\, 0.76\,(273 + t) \,.\, G}{273 \,.\, 0.0000896 \,.\, V \,.\, h} = \frac{62.14 \,.\, 466 \,.\, 0.0855}{97.4 \,.\, 0.286} = 88.88.$$

Demnach wäre die Dampfdichte des Polymeren bei Gegenwart von hinreichendem Wasserdampf (Naumann's Methode) grösser als ohne solchen, nämlich im ersteren Falle = 211 das dreifache des Isobutylaldehyds = 216 und wenn man an diesem Ergebnisse als Norm festhält, so folgt, dass bei der Vergasung des Polymeren ohne zugesetzten Wasserdampf auch bei einem geringeren Druck als $^1/_2$ Atmosphäre wenigstens eine partielle Zersetzung stattfindet, deren Betrag mit

Druck und Temperatur variiren wird. Vorausgesetzt, das Polymere, wie man es durch Mischen von kohlensaurem Kali mit Isobutylaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden erhält, sei ein Homogen, so kann die partielle Zersetzung einfach so vor sich gehen, dass eine procentische Anzahl Moleküle sich vollständig in Isobutylaldehyd spaltet, und der Rest unverändertes Triisobutylaldehyd $(C_4H_8O)_3$ bleibt, unter gewissen Druck- und Temperaturbedingungen könnte der eine oder andere procentische Antheil dem Maximum 100 nahe kommen. Da bei obigem Versuche die Dampfdichte zu 88.88 gefunden wurde und nicht zu 72 = C_4H_8O, so kann auf eine partielle Dissociation geschlossen werden. Es kann nun aber die Zersetzung auch anders als einfach in Isobutylaldehyd, oder wenigstens nebenbei noch anders vor sich gehen, was wiederum der Quantität und selbst der Qualität nach von Druck, Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung der zugeführten Wärme bestimmt sein wird. Beim Erwärmen unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden (Destillation) erhält man Isobutylaldehyd, Wasser und verschiedene hochmolekulare sog. Condensationsprodukte (bei steigender Temperatur bleibt schliesslich Kohle zurück). Beim Sieden im Dampfdichtebestimmungsapparat, wobei der Partialdruck mit zunehmender verdampfter Substanz zunimmt, geht es, je nach den Dimensionen des Apparates, im Verhältniss zur angewandten Substanz und der Temperaturhöhe des einwirkenden Bades die hier constant bleibt, mehr oder weniger ähnlich zu. Ohne eine qualitative und gewichtsanalytische Untersuchung der Dissociationsdämpfe und des unverdampften, gelblich gewordenen, geringen Rückstandes, wie er bei obigem Versuche (Temp. 193°, Partieldruck 286 mm) bemerkt wurde, darf aus der Uebereinstimmung des specif. Gewichts des Dissociationsdampfes mit einer einfachen Zersetzungsgleichung noch nicht eine solche Zersetzungsweise als Thatsache angenommen werden; die Uebereinsimmung kann eine zufällige sein. So stimmt z. B. die Dampfdichte bei obigem Versuche ziemlich nahe mit folgender Zersetzungsformelgleichung:

I.

$$2.(C_4H_8O)_3 = 3.C_4H_8O + H_2O + C_{12}H_{22}O_2$$
$$3\text{ Vol.} \quad 1\text{ Vol.} \quad 1\text{ Vol.} \quad = 5\text{ Vol.} = 432\,g$$

Für 1 Vol. Zersetzungsprodukt somit $\frac{432}{5} = 86.4$, gefunden 88.88

und somit auch mit der in voriger Mittheilung ausgesprochenen Vermuthung, das Polymere, aus Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat erhalten, sei ein Gemisch zweier verschieden constituirter Polymeren (nur ist sie jetzt statt auf einen Diisobutylaldehyd $(C_4H_8O)_2$, auf einen Triisobutylaldehyd $(C_4H_8O)_3$ zu beziehen), doch kann auch durch Erwärmen allein eine homogen constituirte Masse eine Zerlegung nach verschiedenen Richtungen erfahren.

Eine Zersetzung nach folgender Gleichung:

II.

$$(C_4H_8O)_3 = C_8H_{14}O + C_4H_8O + H_2O$$
$$1\ \text{Vol.} \qquad 1\ \text{Vol.} \qquad 1\ \text{Vol.} \qquad = 216\,g = 3\ \text{Vol.}$$

würde einer Dampfdichte von $\frac{216}{3} = 72$, d. h. der des Isobutylaldehyds entsprechen und bei dem Druck- und Temperaturverhältnissen der obigen Dampfdichtebestimmung wäre eine vollständige Verdampfung möglich (für die Verbindung $C_8H_{14}O$ den Siedepunkt zwischen 150° und 160° angenommen, nach weiter unten Folgendem zu schliessen). Nebenbei könnte auch eine Zersetzung nach der Gleichung

III.

$$(C_4H_8O)_3 = C_{12}H_{22}O_2 + H_2O \quad \text{stattfinden}$$
$$1\ \text{Vol.} \qquad 1\ \text{Vol.} \quad = 216\,g$$

die der Dampfdichte $^{216}/_{2} = 108$ entspräche.

Eine vollständige Vergasung von $C_{12}H_{22}O_2$, deren Siedepunkt, wie weiter unten noch gezeigt werden soll, zwischen 230°—240° liegen wird, wäre auch noch bei Temperatur- und Druckverhältnissen der obigen Dampfdichtebestimmungen möglich. Eine Zersetzung nach letzterer Gleichung (III) kann derjenigen der vorhergehenden (II) vorausgehen. Mehrere Dampfdichtebestimmungen, mit nahezu gleichen Gewichtsmengen und nur geringen Temperatur- und Druckvariationen mit zähflüssigen Polymeren verschiedenen Alters und von wiederholten Darstellungen, deshalb auch vielleicht nicht von gleicher Reinheit angestellt, lieferten auch Zahlen, die zwischen 72 und 108 liegen. Nach Abkühlung der Versuchsröhre stieg die Quecksilbersäule immer noch, aber sehr langsam, auch nach 18 Stunden war eine Pression von etwa 90 mm vorhanden, die grösstentheils abgespaltenem Isobutylaldehyd zukommen wird, während das zähflüssige Polymere vor der Erhitzung im Vacuum auch nach dieser Zeitdauer keine beträchtliche Pression zeigte.

Die Entstehung von sog. Condensationsprodukten aus dem zähflüssigen Polymeren unter Abspaltung von Wasser wurde bereits in früheren Mittheilungen beschrieben, während die gewichtsanalytischen Resultate der Verbrennung der niedrigeren, zwischen 150° und 160° siedenden, leichtbeweglichen, angenehm, eigenthümlich ätherisch riechenden Fraktion bezüglich der Formel $C_8H_{14}O$ sehr in Zweifel liessen und eher zu $C_{12}H_{22}O_2$ stimmten, mehr aber noch auf ungenügende Reinheit oder variirende Mischungen schliessen liessen, stimmt die Dampfdichtebestimmung im oben bezeichneten Apparate ziemlich gut zu der Formel $C_8H_{14}O = 2 . C_4H_8O - H_2O = 126.0$,

G = 0.072 g V = 93.85
H' = 630 mm
h' = 438 mm
H' — h' 192 mm auf 0° reducirt = 185.5 mm = 0.1855 m = h

$$D = \frac{2 \cdot 31.07 \cdot (273 + 185)\ 0.072}{93.85 \cdot 0.1858} = 124.44,$$

eine zweite Bestimmung gab einen gleichen Werth.

Das höher siedende, zwischen 230° und 240° herausfraktionirte Destillationsprodukt des zähflüssigen Polymeren riecht anders, ist intensiv gelblich gefärbt, wird unter 0° zähflüssig; die Gewichtsanalyse durch Verbrennung ergab

C = 71.50 pCt. H = 11.8 pCt.,

die Formel $(C_4H_8O)_3 - H_2O = C_{12}H_{22}O_3$ enthält

C = 72.72 pCt. H = 11.1 pCt., ihr Molekulargewicht ist 198.00;

gefunden wurde durch Dampfdichtebestimmung im
Anilinbade (Methode Hofmann) . . . . . = 196.70

G = 0.0788 g V = 91.76
H' = 645 mm
h' = 515 mm
H' — h' = 130 mm auf 0° reducirt = 126 mm = 0.126 m = h,

$$D = \frac{2 \cdot 31.07\ (273 + 10.3)\ 0.0785}{91.76 \cdot 0.126} = 196.7.$$

Stuttgart, März 1880.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

151. V. Merz: Zur Orientirung.

(Eingegangen am 17. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es möge bezüglich der von Herrn Geuther in diesen Berichten XIII, 323 gemachten Mittheilung „Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkalihydrate bei höherer Temperatur“ erwähnt sein, dass Herr Tibriçá und ich schon vor 2½ Jahren publicirt haben: Kohlenoxyd werde von genügend erhitztem Natron- und Kalikalk sehr reichlich absorbirt, dabei entstehe Ameisensäure. Auch wurden die weiteren Versuche, welche durch diese Synthese in Sicht treten (wörtlich: Erlangung anderer organischer Säuren), vorbehalten.

Die angeführte Mittheilung ist übrigens nicht etwa in einem Lokalblatt publicirt worden sondern in diesen Berichten[1]), d. i. in

[1]) V. Merz und J. Tibriçá: „Ueber ein Verfahren Ameisensäure darzustellen“ X, 2117. Siehe auch die verschiedenen chemischen Jahresberichte für 1877.

dem sicher am meisten gelesenen Fachjournal, und zwar 1½ Jahre früher erschienen, als die von Herrn Geuther nach seiner Angabe letzten Sommer in der Jena'schen Zeitschrift für Naturwissenschaft veröffentlichte Abhandlung.

Das Sachverhältniss bezüglich der Kohlenoxydreaktion wird hiernach vollständig klar sein.

---

152. M. Conrad und C. A. Bischoff: Synthesen mittelst Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institute der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 17. März 1880; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Conrad.)

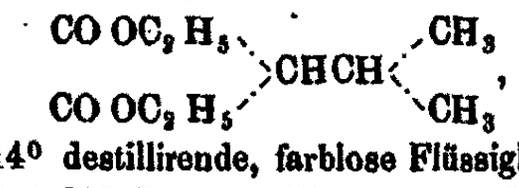
Die im Nachfolgenden in Kürze mitgetheilten Resultate schliessen sich an die von dem Einen von uns in diesen Berichten[1]) bereits angegebene Verwendung des Malonsäureäthyläthers zu synthetischen Zwecken an.

Die Darstellung des genannten Esters wurde von uns mit Vortheil in der Weise abgeändert, dass wir in das Gemisch von malonsaurem Calcium und absolutem Alkohol trocknen Chlorwasserstoff einleiteten. Die Isolirung und Rektification des Esters geschah nach dem früher angegebenen Verfahren und wurde der zwischen 195 bis 198° übergehende Antheil zu weiterer Verarbeitung benutzt.

Die Methode, nach der die einfach und zweifach organisch substituirten Malonsäurederivate erhalten werden, ist ebenfalls schon beschrieben.

Wir beschränken uns daher auf die Mittheilung der gefundenen Thatsachen, soweit dieselben die bis jetzt zum Abschluss gebrachten Gruppen betreffen. — Von den Alkylsubstitutionsprodukten ist über Aethyl- und Diäthylmalonsäureester und deren Derivate schon berichtet. Wir stellten ferner dar:

Isopropylmalonsäureester,



eine bei 213—214° destillirende, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0.997 bei 20° C. gegen Wasser von 15° C.

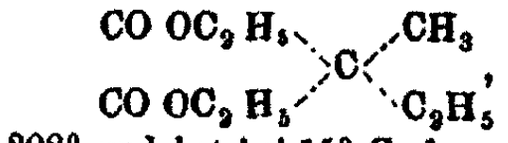
Isopropylmalonsäure, $C_6H_{10}O_4$, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 83° C.

---

[1]) Diese Berichte XII, 749, 1286.

Sie zerfällt bei 175—180° unter Kohlensäureentwicklung in Isopropylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$, vom Siedepunkt 174°, deren Identität mit der von Erlenmeyer und Hell [1]) ausführlich beschriebenen Valeriansäure aus Isobutylcyanür wir constatiren konnten.

Aethylmethylmalonsäureester,



siedet bei 207—208° und hat bei 15° C. das specifische Gewicht 0.994 gegen Wasser von 15° C.

Aethylmethylmalonsäure, $C_6H_{10}O_4$, in Prismen krystallisirend, hat ihren Schmelzpunkt bei 118° C.

Die aus derselben entstehende

Aethylmethylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$, stimmt im Siedepunkte (173°) und allen von uns genauer studirten Eigenschaften überein mit der von R. Saur [2]) aus Acetessigester dargestellten Aethylmethylessigsäure. Sie bildet eine stark saure, unangenehm riechende, optisch inaktive Flüssigkeit.

Wir verglichen sie ferner und fanden sie auch in Uebereinstimmung mit der von Schmidt und Berendes [3]) durch Erhitzen von Tiglinsäure oder von mit dieser identischen Methylcrotonsäure mit Jodwasserstoff dargestellten Säure, weiter mit der von Pagenstecher [4]) aus Bromhydrotiglinsäure durch Natriumamalgam bereiteten Säure und schliesslich mit dem von E. Böcking [5]) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethomethoxalsäure gewonnenem Reduktionsprodukte. — Die Beobachtungen in Bezug auf den Krystallwassergehalt des Calciumsalzes, den Pagenstecher als Unterschied seiner Säure von der Saur's geltend macht, konnten wir sehr einfach dadurch aufklären, dass das Salz in lufttrockenem Zustande 5 Moleküle Krystallwasser enthält, wie Pagenstecher richtig angiebt, dieselben jedoch schon im Exsiccator über Schwefelsäure verliert, beziehungsweise beim Krystallisiren im Exsiccator wasserfrei erhalten wird, wie Saur fand.

Das Baryumsalz, eine amorphe, gummiartige Masse steht nach unseren Beobachtungen mit denen aller Chemiker, die dasselbe in Händen hatten, im Einklang.

Die Aethylmethylessigsäure unterscheidet sich von der ihr isomeren, oben beschriebenen Isopropylessigsäure ausser in dem Baryum- und

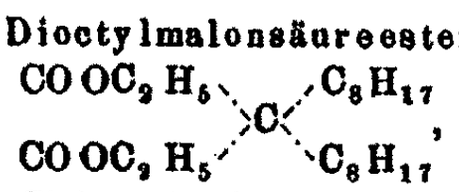
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 264.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 257.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 191, 117. Diese Berichte XII, 257.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 195, 121.
[5]) Inauguraldissertation, Würzburg 1879.

Calciumsalze am meisten in der Löslichkeit der betreffenden Silbersalze. Es enthalten 100 Th. Wasser von 20° 0.190 g isopropylessigsaures Silber (Erlenmeyer fand 0.185 g), dagegen 1.15 g äthylmethylessigsaures Silber. Daraus geht hervor, dass die von Eltekoff [1]) aus dem käuflichen Amylen dargestellte Valeriansäure nicht, wie er meint, Aethylmethylessigsäure sein kann. Er giebt die Löslichkeit des Silbersalzes zu 1 in 175 Th. Wasser an.

Die von Erlenmeyer und Hell [2]) aus optisch aktivem Amylalkohol gewonnene optisch aktive Valeriansäure zeigt, wie wir bestätigen können, die Löslichkeit ihres Silbersalzes zu 0.195 in 100 Th. Sie ist also nicht Aethylmethylessigsäure, sondern, wie Erlenmeyer schon vermuthet, entweder eine molekulare Verbindung von Isopropyl- mit Aethylmethylessigsäure oder ein Gemenge der beiden Körper. — Diese Annahme konnten wir weiter dadurch bekräftigen, dass Löslichkeitsbestimmungen in den verschiedenen, durch fraktionirte Krystallisation gewonnenen Portionen Zahlen ergaben, die zwischen den für die Silbersalze der synthetisch dargestellten, genannten Säuren mitten inne liegen und zwar der für methyläthylessigsaures Silber um so näher kommen, je weiter die Lösung des Silbersalzes eingedampft wurde.

Dioctylmalonsäureester,



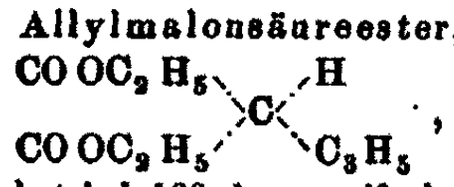
aus Octyljodür vom Siedepunkt 221° ist ein farbloses Oel, das bei 338° kocht und bei 18° das specifische Gewicht 0.896 gegen Wasser von 15° hat.

Dioctylmalonsäure, $C_{19}H_{36}C_4$, entgegen den bisher beschriebenen Malonsäuren, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 75°. Farblose, gut ausgebildete Krystalle.

Dioctylessigsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, aus dieser, neben Kohlensäure, beim Erhitzen entstehend, siedet unzersetzt über 300° und erstarrt zu einer weissen, glänzenden, krystallinischen Masse, die bei 39° schmilzt.

Sie ist identisch mit einer Isostearinsäure, die Hr. Gutzeit im Würzburger Universitätslaboratorium aus Dioctylacetessigester erhalten hat und demnächst beschreiben wird.

Allylmalonsäureester,



siedet bei 220° und hat bei 16° das specifische Gewicht 1.018 gegen Wasser von 15°.

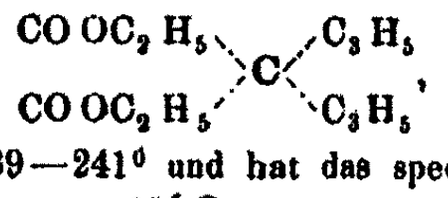
---

[1]) Diese Berichte X, 706.
[2]) Ann. Chem. 160, 301.

Allylmalonsäure, $C_6H_8O_4$, gehört in die Fumarsäurereihe und ist isomer mit der Hydromaconsäure. Sie schmilzt bei 103°.

Allylessigsäure, $C_5H_8O_2$, ist identisch mit der von **Fr. Zeidler** [1]) aus Acetessigester erhaltenen, gleichnamigen Säure und siedet wie diese bei 184°.

Diallylmalonsäureester,



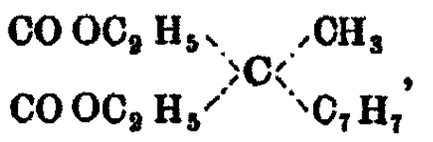
destillirt zwischen 239—241° und hat das specifische Gewicht 0.996 bei 14° gegen Wasser von 15° C.

Diallylmalonsäure, $C_9H_{12}O_4$, langgestreckte, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 133°. Sie gehört in eine Reihe von ungesättigten zweibasischen Säuren, von denen bis jetzt nur die sogenannte Acetylendicarbonsäure bekannt ist.

Diallylessigsäure, $C_8H_{12}O_2$, stimmt mit den von **Wolff** [2]) und **Reboul** [3]) beschriebenen Säuren überein, siedet bei 219—220° und ist mit denselben identisch.

Ebenso leicht, wie Alkylhaloide, reagirt Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester, was den Einen von uns zur Synthese der **Benzylmalonsäure** [4]) und auf die Natriumverbindung einfach substituirter Malonsäureester führte.

Benzylmetylmalonsäureester,



siedet bei 300° und hat bei 19° das specifische Gewicht 1.064 gegen Wasser von 15°. Derselbe wurde sowohl aus Benzylnatriummalonsäureester und Jodmethyl als auch aus Methylnatriummalonsäureester und Benzylchlorür erhalten.

Benzylmethylmalonsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, scheidet sich beim Ansäuern des durch Verseifung des Esters gewonnenen Kaliumsalzes ölig aus und erstarrt rasch zu Krystallen, die bei 135° schmelzen.

Benzylmethylessigsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, siedet bei 272° und schmilzt bei 37°. Sie ist nach unseren genauen Untersuchungen über ihre und ihrer Salze Eigenschaften identisch:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 80.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 201, 45. Diese Berichte X, 1956.
[3]) Compt. rend. 84, 1288.
[4]) Diese Berichte XII, 749.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITE DE PARIS ORSAY

a) mit der aus Benzylmethylacetessigester gewonnenen substituirten Essigesäure, [1])

b) mit der Phenylbuttersäure, die durch Wasserstoffaddition entsteht aus einer Phenylcrotonsäure, die wir nach Perkin[2]) aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid darstellten,

c) mit dem Wasserstoffadditionsprodukt einer von Hodgkinson und dem Einen von uns[3]) schon beschriebenen Säure, die entsteht bei Einwirkung von Natrium auf Propionsäurebenzylester und die ihrerseits nach unseren vergleichenden Untersuchungen identisch ist mit der eben genannten Perkin'schen Phenylcrotonsäure.

Salpetrige Säure reagirt auf eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester in glatter Weise. Es entsteht:

Nitrosomalonsäureester, $COOC_2H_5 - CHNO - COOC_2H_5$, das sich als schwach gelb gefärbtes Oel ausscheidet, wenn man nach Verdunstung des Alkohols Wasser zu der Reaktionsmasse hinzufügt. Derselbe ist nicht unzersetzt destillirbar. Bei 15° besitzt er das specifische Gewicht 1.149 gegen Wasser von gleicher Temperatur. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht

Nitrosomalonsaures Kalium, $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}HO$, das sich aus seiner wässerigen Lösung mit Alkohol als ein bald zu vorzüglich ausgebildeten Krystallen erstarrendes Oel ausscheiden lässt. Durch Vermittlung des Silbersalzes gewannen wir

Nitrosomalonsäure, $C_3H_3NO_5$, die mit der von Baeyer[4]) als Spaltungsprodukt der Violursäure erhaltenen und unter dem gleichen Namen beschriebenen Säure vollständig übereinstimmt.

Beim Destilliren zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Blausäure, worin wir ebenfalls Baeyer's Angaben bestätigen können.

Nitrosomalonsäureester giebt, mit Natriumäthylat und Halogenverbindungen behandelt, die betreffenden Substitutionsprodukte. Wir erhielten

Nitrosobenzylmalonsäureester, der beim Verseifen das schön krystallisirende

Nitrosobenzylmalonsaure Kalium, $\begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} NO \\ C_7H_7 \end{matrix}$,

gab, das bei der trocknen Destillation neben Cyankalium und Kohlensaurem Salz Benzylalkohol liefert.

Dieselbe interessante Spaltung zeigt auch die Nitrosobenzylmalonsäure beim Kochen mit Wasser. Sie zerfällt in Kohlensäure, Blausäure und Benzylalkohol.

---

[1]) Diese Berichte XI, S. 1056.
[2]) Journ. of chem. soc. 31, 391.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 193, 310.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 131, 292.

Chlor verbindet sich mit Malonsäureester äusserst leicht unter ausschliesslicher Bildung von

Monochlormalonsäureester, $COOC_2H_5 \cdots CHCl \cdots COOC_2H_5$. Derselbe ist eine farblose, zwischen 221—222° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 20° 1,185 gegen Wasser von 15°. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht nur

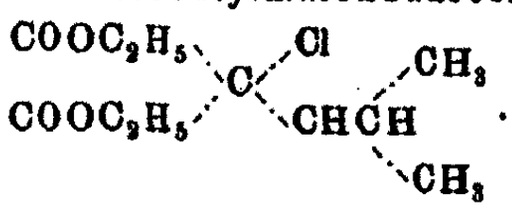
Tartronsaures Kalium, $COOK \cdots CHOH \cdots COOK$, das in das Calciumsalz übergeführt wurde, worauf sich, nach Zersetzung mit Oxalsäure, beim Eindampfen des Filtrates die freie

Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, ausschied. Dieselbe schmilzt in reinem Zustande erst bei 182° unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure. Das nach Abspaltung der Kohlensäure zurückbleibende Glycolid wurde durch Kochen seiner wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat in

Glycolsaures Calcium verwandelt und mit dem von Fahlberg[1]) beschriebenen identificirt.

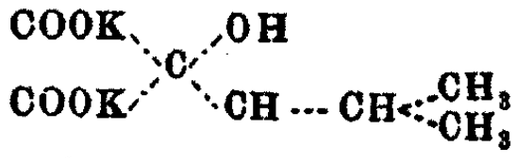
Die einfachorganischen substituirten Malonsäureester geben mit Chlor die einfach gechlorten Verbindungen. So entsteht z. B. aus Isobutylmalonsäureester (Siedep. 225° spec. Gewicht 0.983 bei 15°)

Monochlorisobutylmalonsäureester,



Derselbe destillirt unzersetzt bei 245° und hat bei 15° das specifische Gewicht 1.094. Bei der Verseifung wird auch hier das Chloratom durch Hydroxyl ersetzt, es entsteht

Isobutylhydroxymalonsaures Kalium,



das beim Ansäuern die betreffende Säure giebt, die mit Aether ausgezogen werden kann. Beim Erhitzen derselben auf 150° entwickelt sich Kohlensäure und bildet sich

Hydroxyisobutylessigsäure, $COOH \cdots CHOHCH(CH_3)_2$,

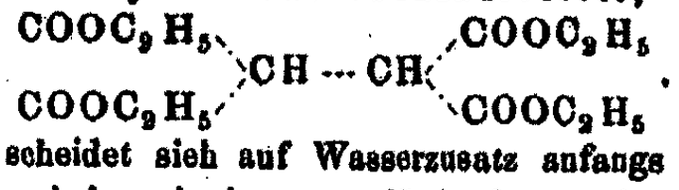
beziehungsweise deren Esteranhydrid, das beim Kochen mit kohlensaurem Calcium in

Oxyisobutylessigsaures Calcium ügergeht.

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. Neue Folge 7, 388.

Chlormalonsäureester verbindet sich mit Natriummalonsäureester zu Acetylintetracarbonsäureester,



Derselbe scheidet sich auf Wasserzusatz anfangs ölig ab, krystallirt aber rasch in sehr langen, glänzenden, weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen und bei 305° unter nur ganz geringer Zersetzung destilliren.

Die von uns benutzten Methoden, die erhaltenen Körper, ferner die analytischen Belege und die an die einzelnen abgeschlossenen Untersuchungen sich anknüpfenden theoretischen Betrachtungen sollen demnächst ausführlich publicirt werden. Gleichzeitig bemerken wir, dass die grosse Reaktionsfähigkeit des benutzten Materials, ferner die interessanten Zersetzungen und die günstigen Eigenschaften der betreffenden Produkte uns veranlassen, in der angedeuteten, sowie verwandten Richtungen weiter zu arbeiten.

Aschaffenburg, März 1880.

---

153. R. Maly und R. Andreasch: Ueber die Zersetzung von Nitrososulfhydantoin durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure.

[Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 19. Februar 1880 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 17. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vergangenen Jahre hat der Eine von uns das Nitrososulfhydantoin dargestellt,[1]) der Andere eine eigenthümliche Zersetzung des einfachen Sulfhydantoins beschrieben.[2])

Wir haben jetzt die bei der letzteren Zersetzung gewonnenen Erfahrungen auch auf das Nitrososulfhydantoin übertragen, wobei das Anregende aber vor allem das war, dass sich bald zeigte, es entstehe bei der Zerkochung des Nitrososulfhydantoins mit Aetzbaryt ein Körper, der durch eine brillante dunkelblaue Eisenreaktion ausgezeichnet ist.

Es sei vorweg erwähnt, dass der Körper, dem diese blaue Eisenreaktion zu kommt, nichts anderes als Nitrosothioglycolsäure, $CO\,OH\text{---}CH(NO)\,SH$, ist, und daher die Spaltung des Nitrosoproduktes ganz im Sinne der Spaltung des einfachen Sulfhydantoins durch Basen verläuft, indem nebenbei noch Cyanamid (Dicyandiamid) auftritt.

---

[1]) Diese Berichte XII, S. 967.
[2]) Diese Berichte XII, S. 1385.

Zur Verarbeitung des Nitrososulfhydantoins auf nitrosothioglycolsaures Baryum, das allein sich als Ausgangspunkt eignet, werden am besten 5 der 10 g Nitrososulfhydantoin mit 30 resp. 60 g krystallisirten Barythydrates und etwa 200 bis 400 ccm Wasser gekocht. Da zunächst die orangegelbe, zusammen backende Baryumverbindung des Nitrososulfhydantoins entsteht, die dann beim Kochen leicht in unangegriffenen Körnern zurückbleibt, so muss man das Nitrososulfhydantoin in einer Reibschale mit Wasser aufschlemmen, dann Baryt unter fortdauerndem Zerreiben eintragen, bis eine von Klümpchen freie Masse entstanden ist, dann das noch übrige Wasser zusetzen und im Kolben über freiem Feuer zum Kochen bringen. Die Dauer des Kochens ist sehr massgebend; kocht man zu lange, so erhält man wenig oder keine Nitrosothioglycolsäure, es reichen in der Regel 10—15 Minuten starken Kochens völlig hin. Dann sieht man die zuerst sattgelbe Masse blass werden, und ein schwerer, fast weisser Niederschlag steht unter einer nunmehr schwach gelblichen Flüssigkeit. Auch mittelst Essigsäure lässt sich, wenn man von Minute zu Minute eine Probe aus der kochenden Flüssigkeit nimmt, Verlauf und Ende beobachten; so lange Essigsäure noch rothbraun färbt, ist noch unzersetztes Nitrososulfhydantoin [1]) vorhanden und das Kochen fortzusetzen, bis eine Probe mit Essigsäure ganz oder nahezu farblos erscheint.

Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit Barytwasser nach.

A. Filtrat. Das Filtrat ist immer hellgelb gefärbt und enthält stets, von einer Nebenzersetzung herrührend, eine kleine Menge Schwefelmetall. Wird es mit Essigsäure sauer gemacht und mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, so giebt das vom Schwefelblei ablaufende, farblose Filtrat mit Silbersalpeter einen reichlichen, gelben Niederschlag von allen Eigenschaften des Cyanamidsilbers. Es entsteht daher bei der Zersetzung mit Barytcyanamid, das wenigstens zum Theil im Filtrat noch unpolymerisirt enthalten ist.

In eine andere Partie des Filtrates wurde unter Erwärmung Kohlensäure geleitet; es entwich etwas Schwefelwasserstoff und die vom Baryumcarbonat ablaufende Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen einen Rückstand, der, mit Alkohol behandelt, nur etwas kohlensauren Baryt zurückliess. Was sich in Alkohol gelöst hatte, war Dicyandiamid.

Ausser dem einfachen resp. secundären Cyanamid enthält das Filtrat nichts Organisches; dies gilt aber nur bei Einhaltung der früher gegebenen Vorsichtsmassregeln; denn wird zu lange gekocht, so geht die Zersetzung weiter und betrifft auch die Nitrosothioglycolsäure, worauf wir später zurückkommen.

---

[1]) L. c.

B. Der Niederschlag ist eine voluminöse Masse und besteht der Hauptmenge nach aus einer basischen Baryumverbindung der Nitrosothioglycolsäure, die sich sehr schwer in Wasser, gar nicht in Barytwasser löst, so dass bei der Darstellung die Ausfällung eine quantitative ist. Um den Körper von Mutterlaugenbestandtheilen, von Spuren meist noch anhaftender Baryumverbindung des Nitrososulfhydantoins und von kleinen Mengen in ihm enthaltenen Baryumoxalats zu trennen, wird der ganze Rohniederschlag bei sehr niederer Temperatur, am besten in einem in Eis gestellten Becherglase in salzsäurehaltigem Wasser aufgerührt, wobei er sich bis auf einen geringen Rest von Baryumoxalat auflöst. Man filtrirt rasch davon ab und giesst in überschüssiges Barytwasser, wodurch neuerdings derselbe, voluminöse, nun fast weisse Niederschlag erzeugt wird, den man mittelst der Wasserluftpumpe abfiltrirt und trocken saugt. Um daraus das eigentliche nitrosothioglycolsaure Baryum darzustellen, wird wieder in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst, eventuell nochmals von ein klein wenig Oxalat filtrirt und dann bei möglichst niederer Temperatur vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so dass die Reaktion noch sauer bleibt. Ist die Lösung concentrirt, so krystallisirt schon bald an den Wänden des Gefässes das nitrosothioglycolsaure Baryum aus und die Ausscheidung vermehrt sich noch beim Stehen in der Kälte.

Einzelne Partien wurden dann noch auf verschiedene Weise gereinigt; entweder durch Wiederholung der zuletzt beschriebenen Methode oder durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, oder auch durch Fällen der etwas erkalteten Lösung in heissem Wasser mittelst Alkohol.

Immer ist bei der Darstellung oder Reinigung der Substanz besonders darauf zu achten, dass die, die freie Säure enthaltende Lösung nicht erhitzt wird, oder auch nur längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur steht, denn sie wird dadurch im ersten Falle vollständig, im zweiten zum grossen Theile zersetzt. Das Baryumsalz selbst hält in kochender Lösung viel leichter aus.

Nitrosothioglycolsaures Baryum.

Das aus der concentrirten Lösung durch theilweises Neutralisiren rasch gefällte Salz ist ein schweres, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver, meist nicht rein weiss, sondern mit violettem Stiche, herrührend von dem nie ganz zu vermeidenden Eisengehalte des Filtrirpapieres und der angewandten Reagentien. Das aus verdünnter, heisser Lösung abgeschiedene Präparat ist lockerer und bildet weisse, glänzende Schüppchen oder Warzen. Auch das aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällte Salz zeigt sich unter dem Mikroskop krystallinisch; es ist das reinste Präparat, aber die Gewinnung mit mehr Verlust verbunden.

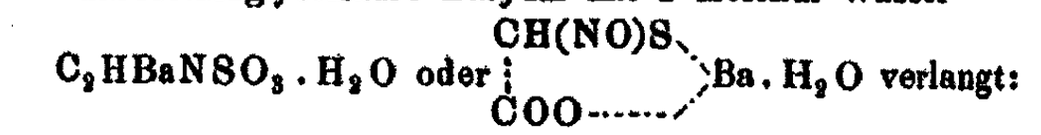
Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol nicht löslich; von verdünnter Salzsäure wird sie momentan gelöst. Sie giebt im Exciccator getrocknet bei 80—95° C. nur noch Spuren von Feuchtigkeit ab, bei Temperaturen über 100° zersetzt sie sich. Ein krystallwasserfreies Salz wurde nie erhalten; auch das mit Alkohol gefällte Präparat enthält ein Molekül Wasser; bei 80—95° geht dasselbe nicht fort; über 100° entweicht es allmählig, aber gleichzeitig tritt Zersetzung ein, und ein einige Stunden über 100° getrocknetes Präparat enthält keine Nitrosothioglycolsäure mehr.

Analysen sind mit Substanzproben von 10 verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden:

	1	2	3	4	5	6	Mittel
Ba	50.08	50.71	50.00	49.55	50.77	50.19	50.21

	7	8	9	10	11	12	13	Mittel
C	8.01	8.39	8.06	—	—	—	—	8.23
H	1.24	1.23	1.28	—	—	—	—	1.25
N	—	—	—	5.91	4.38	5.40	—	5.55
S	—	—	—	—	—	—	11.0	11.00.

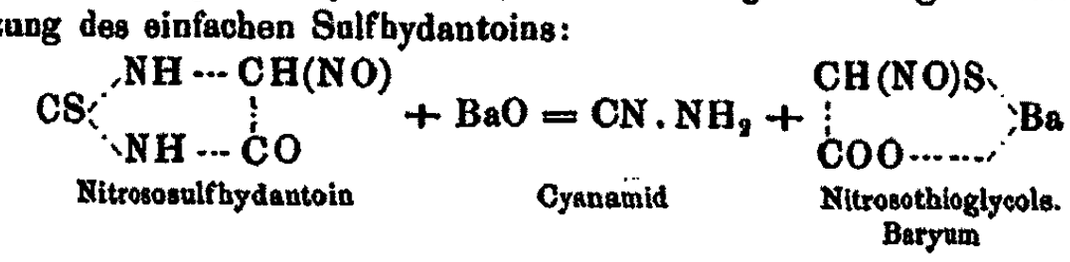
Das nitrosothioglycolsaure Baryum mit 1 Molekül Wasser



verlangt:

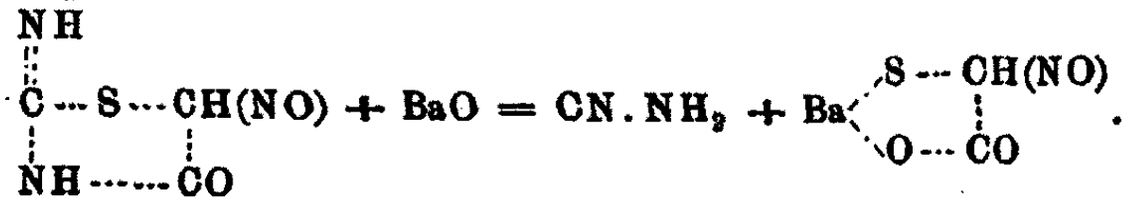
	Theorie	gefundenes Mittel
Ba	50.00	50.21
C_2	8.76	8.23
H_3	1.09	1.25
S	11.68	11.00
N	5.11	5.55.

Die Zersetzung, welche das Nitrososulfhydantoin durch Kochen mit überschüssigem Baryt erleidet, ist demnach ganz analog der Zersetzung des einfachen Sulfhydantoins:



Nitrososulfhydantoin — Cyanamid — Nitrosothioglycols. Baryum

oder unter Benutzung der neuerdings für die Sulfhydantoine vorgeschlagenen Formel:



Aus der heissen, wässrigen Lösung des Barytsalzes kann man die anderen Salze meist als Niederschläge ausfällen.

Das nitrosothioglycolsaure Blei fällt nach Zusatz von Bleizuckerlösung als voluminöse, gelblich-weisse Fällung, ist unlöslich in Essigsäure und kochendem Wasser und wird weder von Ammoniak noch von Laugen geschwärzt. In heisser Natronlauge löst es sich zur klaren Flüssigkeit auf. Getrocknet stellt es ein gelbliches, mattes Pulver dar, das beim Erhitzen gelinde verpufft.

Das Silbersalz ist ein gelber, grobflockiger Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt. Am Lichte dunkelt es bald; davor geschützt, trocknet es zu einem gelben Körper ein, der, rasch erhitzt, gleichfalls verpufft. Auch in frisch gefälltem Zustande löst es sich weder in Ammoniak noch in Salpetersäure auf.

Nitrosothioglycolsaures Eisenoxyd. Schon die verdünnte Lösung des Barytsalzes wird von etwas Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure rein und prachtvoll blau wird. Nach längerem Stehen verblasst die Farbe; durch Kochen wird sie augenblicklich zerstört, weil in beiden Fällen die Säure zerlegt wird. Sehr starke Salzsäure oder Salpetersäure entfärben ebenfalls rasch. Chlorbaryum, Salmiak u. s. w. sind auf die blaue Flüssigkeit ohne Einfluss, Zinnchlorür entfärbt sofort. Ammoniak fällt daraus Eisenoxydhydrat, Ansäuern danach bringt die Reaktion aber in schwächerem Grade zurück.

Diese schöne Eisenreaktion, die uns auch das Studium der Säure einigermaassen erleichtert hat, kann als ein vorzügliches Erkennungsmittel derselben dienen.

Um ihre Empfindlichkeit zu prüfen, wurden 100 mg des nitrosothioglycolsauren Baryums in 250 ccm angesäuerten Wassers gelöst; 1 ccm (= 0.4 mg der Subst.) davon gab mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Lösung; nun wurde erst auf das Vierfache und später auf das Sechszehnfache verdünnt, und selbst bei diesem geringen Gehalte (1 ccm = 0.025 mg des Barytsalzes) trat noch eine deutliche Färbung der Flüssigkeit nach Zusatz von Eisenchloridlösung ein.

Die freie Nitrosothioglycolsäure kann man aus dem Baryt- oder aus dem Bleisalze darstellen, indem man letztere in kaltem Wasser zerrührt, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Aether wiederholt ausschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft hinterbleiben blass bräunlich gefärbte, aus deutlichen Kryställchen bestehende Drusen und Krusten der Säure. Die Krystalle sind nicht wohl ausgebildet, da die Säure in Aether so leicht löslich ist, dass erst, wenn das Lösungsmittel zum grössten Theile verdunstet ist, Abscheidung erfolgt. Alkohol und Wasser sind aber bei der grossen Zersetzlichkeit der freien Säure gar nicht anzuwenden. Das Umkrystallisiren kann man nur so bewerkstelligen, dass man wieder in Aether löst und nochmals verdunsten lässt, bis der Aether fast vollständig weg ist, und dann abpresst. Wir haben uns nicht weiter bemüht, die Säure in einem

äusserlich schöneren Zustande zu erhalten, da die Analyse gezeigt hat, dass sie in genugsam reinem Zustande vorliegt.

Berechnet für COOH···CH(NO)SH		Gefunden	
C	19.82	20.51	
H	2.48	2.77	(Mittel)
N	11.57	11.76	

Die Säure giebt die gleiche, intensive Eisenreaktion wie die Salze, nur ist schon ohne Ansäuern vom ersten Augenblicke an die Flüssigkeit nicht dunkelviolett, sondern rein blau.

Schichtet man ein wenig der ätherischen Lösung auf Wasser, setzt einen Tropfen Eisenchlorid zu und schüttelt, so färbt sich die wässrige Schicht intensiv, der Aether bleibt farblos.

Zersetzung der Nitrosothioglycolsäure.

Die freie Säure und daher auch die mit Säuren angefertigten Lösungen der Salze zersetzen sich ungemein leicht, wenn man sie einige Zeit erwärmt oder auch nur einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Statt der blauen Eisenreaktion bekommt man dann die braunrothe des Rhodans, gleichzeitig trübt sich aber auch die Flüssigkeit durch abgeschiedenen, sehr fein vertheilten Schwefel. Die freie Säure ist am allerwenigsten beständig; lässt man ihre verdünnte, wässrige Lösung auch nur bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, so ist sie völlig zerlegt. In ätherischer Lösung hingegen ist die Haltbarkeit viel bedeutender, und man kann sogar den Aether im Wasserbade theilweise abdestilliren, ohne bedeutenden Verlust zu erleiden.

Am glattesten verläuft die Zersetzung, wenn man das vorher beschriebene Baryumsalz im Trockenkasten durch ein paar Stunden auf eine Temperatur von etwa 120—140° C. erhitzt. Es findet dabei ein ganz allmähliger Gewichtsverlust statt, der viel grösser ist, als dem in dem Barytsalze enthaltenen Moleküle Wasser entspricht. Als eine Partie des Barytsalzes, nachdem sie bei 90° constantes Gewicht gebracht war, 13 Stunden lang auf 120—140° erhitzt wurde, hatte sie, ohne dass auch jetzt neuerdings constantes Gewicht eingetreten wäre, an 16 pCt. verloren, während das Molekül Wasser nur 6.57 pCt. beträgt. Uebergiesst man, auf obige Temperatur einige Zeit erhitzt gewesenes Baryumnitrosothioglycolat mit Wasser, so löst sich ein Theil auf und dieser ist Sulfocyanbaryum, während der Rückstand sich leicht unter Aufbrausen in etwas Säure löst und nichts anderes als kohlensaures Baryum ist. Die Zersetzung findet also ganz glatt statt, und der Gewichtsverlust ist nicht nur dadurch bedingt, dass das eine Molekül Wasser weggeht, sondern auch dadurch, dass kleine Mengen Kohlensäure resp. Sulfocyanwasserstoff entweichen, indem bei der Spaltung der zweibasischen Nitrosothioglycolsäure in zwei Moleküle neuer Säuren der enthaltene Baryt nicht mehr zur Fixirung ausreicht.

Die Spaltungsprodukte durch die Wärme sind also sehr einfach. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt als Rhodan aus; ausserdem entstehen beim Erhitzen der freien Säure in der wässrigen Lösung noch Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:

$$C_2H_3 . NSO_2 = CO_2 + H_2O + CNSH$$

oder graphisch ausgedrückt:

C H N O S
C O O H H

Beim Erhitzen der trockenen Barytverbindung entstehen corresponding Sulfocyanbaryum und Baryumcarbonat, während von beiden am Baryum concurrirenden Säuren kleine Antheile entweichen.

Graz, Februar 1880.

---

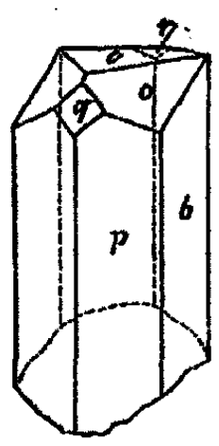
154. A. Ladenburg: Beziehungen zwischen Hyoscyamin und Atropin und Verwandlung des einen Alkaloids in das andere.

(Eingegangen am 13. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in einer früheren Mittheilung habe ich über die Zersetzungsprodukte des Hyoscyamins, Hyoscinsäure und Hyoscin berichtet. Die Säure zeigte die grösste Aehnlichkeit mit Tropasäure: sie hat dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt, liefert wie jene bei der Oxydation Bittermandelöl und Benzoësäure, bei der Behandlung mit Baryt Tropasäure. Meine früheren Angaben über Hyoscin waren noch unvollständig, ich will sie heute ergänzen.

Ich hatte gezeigt, dass das Platindoppelsalz des Hyoscins dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aussehen wie Tropinplatinchlorid besitzt. Ich lasse heute die Resultate der Krystallmessungen beider folgen, welche inzwischen von Hrn. Dr. Bodewig ausgeführt wurden.

1



2

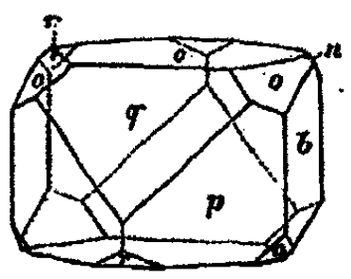


Fig. 1 ist Tropinplatinchlorid, Fig. 2 Hyoscinplatinchlorid.

Die Krystalle sind identisch. Krystallsystem monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.55317 : 1 : 0.9794,$$
$$\beta = 87^{0}\ 32'.$$

Formen: $c = o\,P = 001$, $q = -P\infty = 101$, $r = +\frac{1}{2}P\infty = \bar{2}01$,
$O = -\frac{4}{3}P\,3 = 134$, $n = +\frac{4}{3}P\,3 = 132$,
$p = \infty P = 110$, $b = \infty P\infty = 010$.

Am Tropinplatinchlorid kommen nur p, b, q, o, c, r vor (vergl. Fig. 1) und sind die Krystalle langprismatisch.

Normalenwinkel: $\Delta\, p : p = 110 : \hat{1}10 = 57^{0}\ 51'$,
$\Delta\, p : q = 110 : 101 = 39^{0}\ 57'$,
$\Delta\, q : c = 101 : 001 = 58^{0}\ 41'$.

Die Krystalle sind ohne nachweisbare Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Axen ist $\perp$ zu $\infty P\infty = 010$.

Um auch die freie Base selbst mit dem Tropin genau vergleichen zu können, habe ich mir eine grössere Quantität davon durch Zerlegung des Daturins verschafft, dessen Identität mit Hyoscyamin ich inzwischen erwiesen habe. Aus 20 g käuflichen Daturins wurden 10 g Hyoscin gewonnen, welche bei der Destillation genau bei 229° siedeten. Das bald erstarrende Produkt wurde aus Toluol umkrystallisirt, wo grosse, schöne, wasserhelle Krystalle erhalten wurden, die an der Luft rasch, offenbar unter Abgabe von Toluol, verwittern. Dieselben wurden auf dem Wasserbad geschmolzen, nach dem Erkalten und Erstarren pulverisirt und mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt lag dann bei 62° und die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_8H_{15}NO$	Gefunden
C	68.08	67.89
H	10.63	10.95.

Die Base ist ausserordenlich hygroskopisch und schon nach sehr kurzem Verweilen an der Luft fällt der Schmelzpunkt bis gegen 50° und daraus erklären sich meine früheren Angaben über Hyoscin. Alle diese Beobachtungen wurden genau in derselben Weise auch beim Tropin aus Atropin gemacht, so dass ein Unterschied zwischen Tropin und Hyoscin nicht aufgefunden werden konnte.

Die Thatsache nun, dass 2 isomere aber verschiedene Alkaloide Atropin und Hyoscyamin identische Spaltungsprodukte liefern, erschien mir zunächst so auffallend, dass ich glaubte weitere unwiderlegliche Beweise dafür beibringen zu müssen. Solche schienen mir gegeben, wenn es gelang aus den Zersetzungsprodukten des Hyoscyamins nach der kürzlich von mir angegebenen Methode Atropin herzustellen. Ich habe diesen Versuch eben seiner Wichtigkeit wegen in 3 facher Weise ausgeführt.

Es wurde 1) Tropin aus Atropin und Hyoscinsäure aus Daturin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad behandelt;

2) Hyoscin aus Hyoscyamin und Tropasäure aus Atropin ebenso behandelt;

3) Hyoscin aus Hyoscyamin und Hyoscinsäure aus Hyoscyamin ebenso behandelt.

Die entstandenen Alkaloide wurden je durch Kaliumcarbonat gefällt, der Niederschlag durch Chloroform aufgenommen und dieses verdunstet. Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Die entstehenden öligen Salze erstarren bald und wurden aus Wasser umkrystallisirt. In allen 3 Fällen war Atropingold entstanden, was sowohl durch das charakteristische Aussehen, als an dem Schmelzpunkt erkannt wurde. Hierdurch ist die Verwandlung von Hyoscyamin in Atropin ausgeführt, und jeder Zweifel über die Identität ihrer Spaltungsprodukte beseitigt.

In welcher Weise die Isomerie beider Alkaloide aufzufassen ist, wird durch diese Versuche noch nicht endgültig entschieden, vielleicht sind dieselben nur als physikalisch isomer anzusehen. Jedenfalls erscheint auch eine Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin als durchaus möglich, und ich bin mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt.

Während des Schreibens dieser Mittheilung erhalte ich das 4 te Heft der Berichte, in welchem Ernst Schmidt einige Beobachtungen über Atropin und Daturin angibt, bei denen keine Verschiedenheit zwischen beiden Alkaloiden zu Tage tritt. Mir scheint die Frage nach der Identität derselben solange nicht discutirbar, bis meine Beobachtungen über die charakteristisch verschiedenen Goldsalze als irrthümlich erkannt sind. Auffallenderweise gibt aber Schmidt die näheren Eigenschaften der Goldsalze nicht an, so dass nicht einmal zu entscheiden ist, ob er das gleiche Material wie ich unter Händen hatte. Meine Angaben über Daturin beziehen sich nur auf ein Merck'sches Präparat, das ich gemeinschaftlich mit Meyer als bestimmt von Atropin verschieden und mit Hyoscyamin identisch erkannt habe. Und aus meinen Untersuchungen geht unzweifelhaft hervor, dass in der Natur zwei isomere und einander sehr nahestehende aber verschiedene Alkaloide $C_{17}H_{23}NO_3$ vorkommen, welche dieselben Spaltungsprodukte liefern und von denen schon jetzt das eine in das andere verwandelt werden kann.

---

155. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

III. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die bereits früher von mir mitgetheilte Untersuchung[1]) der Produkte der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Dimethylanilin und Phenol hatte den Nachweis geliefert, dass in beiden Fällen ein Mol. des Benzotrichlorids mit zwei Mol. der tertiären Base, resp. des Phenols reagirt unter Bildung von Abkömmlingen des Triphenylmethans. Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat gezeigt, dass die Verbindung des Benzotrichlorids auch mit mehratomigen Phenolen stets in demselben Verhältniss der beiden Componenten erfolgt. Von dieser ganzen Gruppe analoger Verbindungen, welche als Benzeïne bezeichnet werden können, beanspruchte namentlich das Derivat des Resorcins durch seine Eigenschaften eine eingehendere Bearbeitung.

Benzotrichlorid und Resorcin.

Ein Mol. Benzotrichlorid wird mit zwei Mol. Resorcin gemischt und gelinde erwärmt. Die hierdurch eingeleitete Chlorwasserstoffentwickelung schreitet ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter. Durch mehrstündiges Erwärmen im Paraffinbad auf 180—190° wird die Reaktion zu Ende geführt. Die tiefrothbraune, metallisch glänzende Masse erstarrt beim Erkalten. Sie wurde mit Wasser ausgekocht, welches noch unverändertes Resorcin aufnimmt, sodann mit verdünnter Natronlauge behandelt, worin sich Alles bis auf einen geringen Rückstand mit gelbbrauner Farbe löst. Aus der alkalischen Lösung scheidet Essigsäure einen reichlichen, gelben, krystallinischen Niederschlag ab, welcher mit Wasser ausgewaschen und sodann aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt wurde. Man erhielt so grosse, regelmässig ausgebildete Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten violettroth erscheinen. Die im Vacuum getrockneten Krystalle zeigten bei 100° keine Gewichtsabnahme. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden				Berechnet für $C_{38}H_{30}O_9$	
	I.	II.	III.			
C	72.36	72.49	72.71	C_{38}	456	72.38
H	4.61	5.11	4.98	H_{30}	30	4.76
O	—	—	—	O_9	144	22.86
					630	100.00.

Es führen diese Zahlen zu der Formel: $C_{38}H_{30}O_9$.

[1]) Diese Berichte XI, 1236, XII, 1462.

Während die aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällte Verbindung in Alkohol reichlich löslich ist, lösen sich die Krystalle ausserordentlich wenig in Alkohol, weit leichter dagegen bei Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure. Die Lösung besitzt eine gelbrothe Farbe, fluorescirt im verdünnten Zustande ähnlich wie Fluorescein und färbt die Faser gelb. Beim raschen Erkalten der alkoholischen, sauren Lösung erhält man concentrisch gruppirte, gelbe Nadeln, beim langsamen Erkalten die bereits erwähnten Prismen. In Wasser, Aether, Benzol ist der Körper unlöslich.

Beim Erhitzen auf 130° verliert die Verbindung Wasser und besitzt dann die Zusammensetzung: $C_{38} H_{26} O_7$.

	Gefunden			Berechnet	
C	76.54	77.07	C_{38}	456	76.76
H	4.69	4.67	H_{26}	26	4.37
O	—	—	O_7	112	18.87
				594	100.00.

Beim Erhitzen der Verbindung über 200° tritt tiefere Zersetzung ein.

Die Reaktion zwischen Benzotrichlorid und Resorcin erfolgt sehr vollständig, die Ausbeute an reiner Substanz hängt wesentlich von der Reinheit des angewandten Benzotrichlorids ab.

Reduktion zu Tetraoxytriphenylmethan.

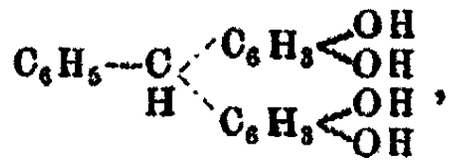
Wie die entsprechende Verbindung aus Phenol und Benzotrichlorid wird auch der Resorcinfarbstoff zu einem farblosen, gut krystallisirenden Phenol reducirt. Die gelbbraune, alkalische Lösung wird beim Erhitzen mit Zinkstaub allmälig vollständig entfärbt. Rascher erfolgt die Reduktion der alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung beim Erhitzen mit Zink. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibt ein krystallinischer Körper, welcher, vom Chlorzink durch Waschen mit Wasser befreit, durch Umkrystallisiren rein erhalten wird. Er krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln, wenn man seine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Elementaranalyse:

	Gefunden		Berechnet	
C	74.24	C_{19}	228	74.03
H	4.95	H_{16}	16	5.19
O	—	O_4	64	—
			308.	

Der Schmelzpunkt der Hydroverbindung liegt bei 171°. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Sie zeigt alle Eigenschaften eines Phenols, löst sich in Alkalien farblos auf und wird durch Säuren wieder krystallinisch gefällt. Oxydationsmittel führen sie leicht wieder in den Farbstoff über. Schon beim

Erhitzen an der Luft findet unter Gelbfärbung allmälig wieder der Uebergang in den Farbstoff statt. Die alkalische Lösung wird durch Ferricyankalium sofort gelbbraun gefärbt.

Die Zusammensetzung und Bildung des Hydrokörpers läst kaum einen Zweifel darüber, dass er als Tetraoxytriphenylmethan,



aufzufassen ist.

Bromverbindung.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Resorcinbenzeïns zu Brom, mit welchem es eine Verbindung eingeht, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit dem Eosin besitzt. Läst man zu der alkoholischen Lösung des Resorcinbenzeïns Bromdampf zutreten, so scheidet sich alsbald ein feurig rothes Pulver ab. Das durch direkten Zusatz von Brom zu der Lösung erhaltene Bromprodukt ist kein einheitlicher Körper. Dagegen erhält man ein Produkt von constanter Zusammensetzung, wenn man die einem Tetrabromsubstitutionsderivat entsprechende Menge Brom, in Eisessig gelöst, zu der Lösung des Resorcinbenzeïns in Alkohol und Eisessig zugiebt. Unter Wärmeentwickelung findet die Ausscheidung der rothen Bromverbindung statt; durch Wasserzusatz wird dieselbe vollendet. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz deutet darauf hin, dass vier Bromatome in das Molekül $C_{19}H_{14}O_4$ eingetreten sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{10}Br_4O_4$	
C	36.69	C_{19} = 228	= 36.65
H	1.65	H_{10} = 10	= 1.60
Br	50.97	Br_4 = 320	= 51.44
O	—	O_4 = 64	= 10.31
		622	100.00.

Die Bromverbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und den übrigen Lösungsmitteln. Es gelang nicht, sie in gut krystallisirter Form zu erhalten. Auch ihre Salze sind weit weniger charakteristisch, als diejenigen des Eosins. Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit der granatrothen Farbe der Eosinsalze. Die Lösung zeigt eine schwächere Fluorescenz, als die der letzteren. Wolle und Seide wird dadurch ächt gefärbt mit einer dem Eosin sehr ähnlichen Nuance. Auch das Spectrum kommt dem des Eosins sehr nahe.

Noch sei erwähnt, dass die Versuche, eine Acetverbindung des Resorcinbenzeïns darzustellen, wie eine solche aus dem entsprechenden Phenolfarbstoff mit Leichtigkeit erhalten wurde, bisher resultatlos verliefen. Auch von sauren, schwefligsauren Alkalien wird das Resor-

einbenzeïn nicht aufgenommen, während das Phenolbenzeïn dadurch leicht fixirt wird und mittelst der Natriumbisulfitverbindung gereinigt werden kann.

Die Deutung der Constitution des Resorcinbenzeïns, dessen Bildung offenbar zunächst nach der Gleichung:

$$C_7H_5Cl_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{19}H_{14}O_4 + 3HCl$$

erfolgt, wird etwas complicirt durch das Ergebniss der analytischen Untersuchung, dass es bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Wassergehalt auftritt. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz $C_{38}H_{26}O_7 = 2C_{19}H_{14}O_4H_2O$ weist zunächst darauf hin, dass eine Anhydridbildung durch Austritt eines Molekül Wasser aus zwei Molekülen des Complexes $C_{19}H_{14}O_4$ eintritt.

Durch die Untersuchungen von Barth und Weidel[1]) ist der Nachweis geliefert worden, dass das Resorcin unter dem Einfluss der Salzsäure und auch anderer Säuren bei einer Temperatur von etwa 180° eine grosse Neigung zu einer ätherartigen Condensation mehrerer Moleküle unter Wasseraustritt besitzt. Die gleichen Bedingungen, nämlich Chlorwasserstoff und erhöhte Temperatur, sind aber bei der Bildung des Resorcinbenzeïns durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin gegeben.

Bei 100° zeigt die Substanz die Zusammensetzung $2C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$. Die Analyse lässt hier die Frage offen, ob die beiden Moleküle Wasser, welche beim Erhitzen entweichen, in Form der Carbinolhydroxyle oder als Krystallwasser vorhanden sind.

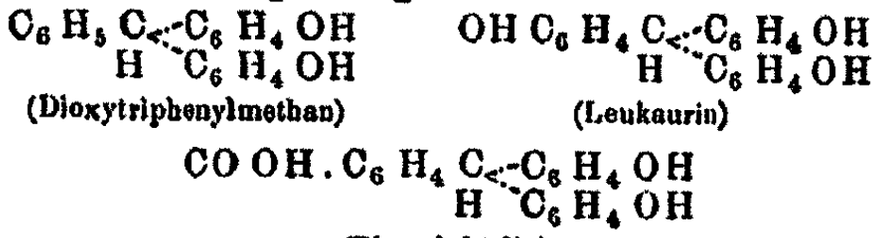
Wie auf Phenol und Resorcin wirkt das Benzotrichlorid auch auf die übrigen Phenole constant in dem Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen des betreffenden Phenols ein unter Bildung von Farbstoffen, welche sämmtlich der Gruppe des Triphenylmethans angehören. In ihrem ganzen Charakter sind dieselben vollkommen parallel den entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen. Die Produkte aus Benzotrichlorid mit den Kresolen, mit Brenzcatechin und Hydrochinon, mit Orcin und β-Naphtol sind gelb bis gelbroth. Mit Pyrogallussäure dagegen giebt das Benzotrichlorid genau wie die Phtalsäure einen blauen, mit α-Naphtol einen grünen Farbstoff.

Diese durchgehende Aehnlichkeit, welche die Verbindungen des Benzotrichlorids einerseits und der Phtalsäure andererseits mit Phenolen zur Schau tragen, spricht sehr deutlich für die Auffassung[2]) der letzteren als Triphenylmethanderivate. Nach dem jetzigen Stand der Untersuchung leiten sich demnach drei analog constituirte Gruppen von Phenolfarbstoffen vom Triphenylmethan ab. Am einfachsten constituirt ist die Gruppe der Benzotrichloridfarbstoffe, welche die eine

---

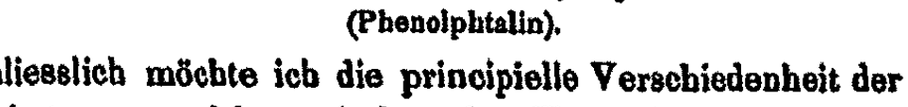
[1]) Barth und Weidel, diese Berichte X, 1464.
[2]) Baeyer, diese Berichte XII, 645.

Phenylgruppe des Triphenylmethans unverändert enthalten. An sie schliesst sich zweitens die Gruppe der Rosolsäure, bei welcher eine Hydroxylgruppe, und drittens die Gruppe der Phtaleïne, bei welchen eine Carboxylgruppe substituirend in jene Phenylgruppe des Triphenylmethans eingetreten ist. Als die Vertreter dieser drei Gruppen können die drei Leukoverbindungen aufgestellt werden:



(Dioxytriphenylmethan)

(Leukaurin)



(Phenolphtalin).

Schliesslich möchte ich die principielle Verschiedenheit der Eigenschaften betonen, welche zwischen den Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und den Produkten der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phenole besteht, wobei Oxyketone sich bilden [1]). Letztere Substanzen, welche Oxyabkömmlinge des Benzophenons $C_6H_5CO.C_6H_5$ oder Dibenzophenons $(C_6H_5CO)_2C_6H_4$ sind, welchen also die Oxyketongruppe charakteristisch ist, sind sämmtlich farblos. Die mittelst Benzotrichlorid dargestellten Verbindungen, welche, wie die Rosolsäure und die Phtaleïne, der Triphenylmethangruppe angehören, sind dagegen sämmtlich gefärbt. Es deutet diese Thatsache von Neuem darauf hin, dass die Triphenylmethangruppirung die eigentliche Trägerin des farbbildenden Elements ist.

---

156. Hans Jahn: Bemerkung zur Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 18. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe unlängst der Gesellschaft die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff dargelegt. [2]) Zu meinem Bedauern habe ich übersehen, dass im 10. Bande der neuen Folge des Journals für praktische Chemie eine Abhandlung des Hrn. Prof. E. Drechsel „Ueber eine neue Bildungsweise des Trimethylphosphins“ enthalten ist, in welchen Resultate beschrieben sind, die bei der Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff erhalten wurden.

Nach den Beobachtungen des Hrn. Prof. Drechsel verläuft die Reaktion wesentlich verschieden, je nachdem man Phosphoniumjodid mit wenig oder mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff digerirt. Im

---

[1]) O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte IX, 1918; X, 1968; XI, 2268; O. Doebner und W. Wolff ibid. XII, 661.

[2]) Diese Berichte XIII, 127.

ersteren Falle erhielt er Trimethylphosphin, das durch seinen Geruch, so wie durch die charakteristische von Hofmann entdeckte Schwefelkohlenstoffverbindung identificirt wurde. Im zweiten Falle, der also den Bedingungen bei meinen Versuchen entspricht, entsteht nach Hrn. Prof. Drechsel kein Trimethylphosphin, sondern eine braune, schmierige Masse, die beim Behandeln mit Wasser in eine weisse, Schwefel und Phosphor enthaltende Verbindung übergeht. Offenbar hat Hr. Prof. Drechsel hier denselben Körper unter den Händen gehabt, den ich durch Zersetzung der von mir beschriebenen, rothen Krystalle durch Wasser erhielt.

Am Schluss seiner Abhandlung spricht Hr. Prof. Drechsel die Vermuthung aus, dass bei der vorliegenden Reaktion Grubengas entstehen könne, nach der Gleichung:

$$2CS_2 + 2H_4PJ = 2CH_4 + P_2S_3 + SJ + J.$$

Meine Untersuchung hat den Nachweis geliefert, dass thatsächlich Grubengas gebildet wird, doch musste ich auf Grund der Zusammmensetzung der neben dem Grubengas gefundenen Körper die Zersetzungsgleichung anders formuliren.

---

157. J. Kachler und F. V. Spitzer: Ueber Hydrocamphen.

(Eingegangen am 20. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Abhandlung über das Camphen des Borneols und des Camphers[1]) haben wir gezeigt, dass der feste Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Camphen, als eigentlicher Kern der Verbindungen der Camphergruppe aufgefasst werden kann. Das Camphen erwies sich als ungesättigte Verbindung, welche durch Aufnahme von Sauerstoff, Wasser, Salzsäure, in Camphen, Borneol resp. dessen Chlorid übergeführt werden konnte. Anschliessend an diese Resultate, versuchten wir zu einem Additionsprodukt des Camphens mit Wasserstoff, dem Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ zu gelangen. — In der bereits erwähnten Abhandlung haben wir gezeigt, dass dem Campher aus Campherdichlorid ein Kohlenwasserstoff beigemengt ist, der nicht die Eigenschaft besitzt sich mit Salzsäure zu verbinden und sprachen zugleich die Ansicht aus, dass derselbe ein Additionsprodukt des Camphens mit Wasserstoff, Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ sein könnte. — Wir glaubten durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl$ zu diesem Körper gelangen zu können. Diesbezügliche Versuche zeigten jedoch, dass die Chloride durch Natriumamalgam u. s. w. nicht im erwünschten

---

[1]) Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissenschf., II. Abth. Juliheft, Jahrg. 1878. Ann. Chem. Pharm. 200, 340.

Sinne verändert wurden. Aehnlich, wie bei der Gewinnung des Borneols aus Campher, wirkt nur der Wasserstoff, wenn er aus dem Moleküle der als Ausgangspunkt dienenden Campherverbindung abgespalten wird.

Es gelang uns auf folgende Weise die gewünschte Verbindung darzustellen: Wird Borneolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, in einer Benzollösung mit Natrium behandelt, so liefert es zur Hälfte durch Abspaltung von Salzsäure Camphen, während der andere Theil in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ übergeführt wird. Dieses Gemenge sättigt man mit Salzsäure und behandelt neuerdings mit Natrium. Wir haben diese Operation zehnmal wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erstarrte das Reaktionsprodukt. Durch Sublimation konnte daraus eine blendend weisse, krystallinische Verbindung isolirt werden, welche schon durch ihre Consistenz und den hohen Schmelzpunkt vom Camphen verschieden war. Das Sublimationsprodukt wurde zwischen Leinwand und Papier gepresst, nochmals sublimirt und nach zwanzigstündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt. 0.1525 g Substanz lieferten 0.4838 g CO_2 und 0.1803 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$;	$C_{10}H_{18}$	Gefunden
C	88.23 pCt.	86.95 pCt.	86.52 pCt.
H	11.77 -	13.05 -	13.14 - .

Aus diesen Zahlen geht hervor, das der erhaltene Kohlenwasserstoff wirklich Hydrocamphen, $C_{10}H_{18}$ [1]), ist. Es schmilzt bei 140° C. (uncor.) und erstarrt sogleich, wenn diese Temperatur kaum um einen halben Grad erniedrigt wird. Das Hydrocamphen ist in Aether leicht, weniger in Alkohol und Essigsäure löslich. Besonders auffallend ist seine Flüchtigkeit; es sublimirt selbst bei gewöhnlicher Temperatur in farrenkrautartigen Krystallaggregaten. Es ist hart, spröde, in seiner Consistenz mit Stearinsäure vergleichbar, während das Camphen eher wachsartig ist.

Wir wollen nur noch hinzufügen, dass das Hydrocamphen sich nicht mehr mit Salzsäure verbindet und selbst gegen starke Oxydationsmittel sehr wiederstandsfähig ist. — Wird das reine Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp. 155—155.5°), in der angeführten Weise abwechselnd mit Natrium und Salzsäure behandelt, so gelangt man zu demselben Kohlenwasserstoffe. Wir werden auf diesen Gegenstand noch ausführlicher zurückkommen.

Wien, im März. Laboratorium des Prof. A. Lieben.

[1]) Hr. de Mongolfier (Chem. Centralbl. 1879, S. 52, C. r. 87, S. 840) hat festes Terpentinölchlorhydrat im geschmolzenen Zustande mit Natrium behandelt; er giebt an, dass er dabei neben inaktivem Camphen ein Hydrür $C_{10}H_{18}$ (Schmelzp. etwa 120°) erhalten hat.

158. Jul. Post u. L. Holst: Ueber benzoylirte Sulfoamidophenole und über Sulfoamidophenolanilide.

(Eingegangen am 10. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den bis jetzt beobachteten Fällen, in welchen die Sulfogruppe im Benzol das gleiche Wasserstoffatom zu ersetzen schien, gleichviel ob die schon vorhandene Gruppe eine Nitro- oder eine Amidogruppe war, ist es bislang erst in dem letzt beschriebenen gelungen, die Identität der entscheidenden Verbindungen scharf festzustellen. Gerade dieses Beispiel ist aber von allen bislang untersuchten nicht sehr geeignet, für diese Frage herangezogen zu werden, weil, wie in jener Abhandlung vielleicht nicht deutlich genug hervorgehoben ist, die Thatsache, dass in beiden Fällen dasselbe Diamidosulfobenzol entsteht, die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass verschiedene Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe verdrängt werden. Ein Nitroamidobenzol sulfurirt und dann amidirt, kann zu demselben Diamidosulfobenzol führen, welches durch Sulfurirung des entsprechenden Diamidobenzols entsteht, ohne dass die Sulfogruppe in beiden Fällen dasselbe Wasserstoffatom ersetzt zu haben braucht.

Wir haben daher und zwar erfolgreich versucht, den bislang nicht geglückten Nachweis zu führen, dass beim Sulfuriren sowohl von Ortho- wie von Paranitrophenol dasselbe Wasserstoffatom ersetzt wird wie bei der Sulfurirung der entsprechenden Amidophenole. In der Orthoreihe gelang es den Beweis doppelt zu führen.

Während die Sulfoamidophenole nur so zersetzliche Salze liefern, dass an eine scharfe Charakterisirung dieser Verbindungen nicht gedacht werden kann, geben die benzoylirten Säuren, wenigstens in der Orthoreihe, sehr gut vergleichbare Salze uud die Sulfoamidophenolanilide besitzen in beiden Reihen einen so ausgeprägten Charakter, dass auch durch sie der gewünschte Beweis erbracht werden konnte.

Die Benzoylirung ging mit Hilfe von Benzoylchlorid in bekannter Weise glatt von Statten; es waren, wie die Analysen zeigten, die einfach benzoylirten Verbindungen entstanden. — Die Bildung der Sulfoamidophenolanilide geschah durch Erzeugung der Sulfochloride mittelst Phosphorpentachlorid und Umsetzung dieser wenig beständigen Verbindungen in die Anilide mit Hülfe von Anilin.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten das Ergebniss dieser Untersuchung; sie weisen nach, dass die vom Nitrophenol einerseits und dem entsprechenden Amidophenol andererseits hergeleiteten Derivate sowohl in der Ortho- wie in der Parareihe eine so vollständige Uebereinstimmung zeigen, dass an der Identität der bezüglichen Ausgangsverbindungen nicht mehr gezweifelt werden kann.

I. Die vom Orthoamidosulfophenol abgeleiteten Verbindungen.

A. Aus Orthonitrosulfophenol.	B. Aus Orthoamidosulfophenol.
1) Sulfobenzoylamidophenolnatrium, $C_6H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_5CO,\ SO_2.ONa}$, $4\frac{1}{2}$ aq., farblose, zarte Nadeln; in Wasser und Alkohol leicht löslich.	1) Sulfobenzoylamidophenolnatrium, $C_6H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_5CO,\ SO_2.ONa}$, $4\frac{1}{2}$ aq., farblose, zarte Nadeln; in Wasser und Alkohol leicht löslich.
2) Sulfobenzoylamidophenolbarium, $\left(C_6H_3\langle^{OH}_{NHC_6H_5CO,\ SO_2O}\right)_2$ Ba, glänzende, farblose Flittern; in Wasser und Alkohol schwer löslich.	2) Sulfobenzoylamidophenolbarium, $\left(C_6H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_5CO,\ SO_2.O}\right)_2$ Ba, glänzende, farblose Flittern; in Wasser und Alkohol schwer löslich.
3) Sulfobenzoylamidophenolstrontium, $\left(C_6H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_5CO,\ SO_2O}\right)_2$ Sr, $4\frac{1}{2}$ aq., farblose Schüppchen; in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.	3) Sulfobenzoylamidophenolstrontium, $\left(C_6H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_5CO,\ SO_2O}\right)_2$ Sr, $4\frac{1}{2}$ aq., farblose Schüppchen; in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.
4) Sulfobenzoylamidophenolcalcium, $\left(C_6H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_4CO,\ SO_2O}\right)_2$ Ca, $4\frac{1}{2}$ aq., glänzende Flitterchen; in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.	4) Sulfobenzoylamidophenolcalcium, $\left(C_4H_3\langle^{OH}_{NH.C_6H_5CO,\ SO_2O}\right)_2$ Ca, $4\frac{1}{2}$ aq., glänzende Flitterchen; in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.

A. Aus Orthonitrosulfophenol.	B. Aus Orthoamidosulfophenol.
5) Anilid des Sulfoamidophenols, $C_6H_3\langle^{OH}_{NH_2}{}_{SO_2NH.C_6H_5}$, farblose Nadeln, const. Schmelzpunkt 205° C.; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in Aether und Petroleumäther.	5) Anilid des Sulfoamidophenols, $C_6H_3\langle^{OH}_{NH_2}{}_{SO_2.NH.C_6H_5}$, farblose Nadeln, const. Schmelzpunkt 205° C.; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in Aether und Petroleumäther.

II. Die von Paraamidosulfophenol abgeleiteten Anilide.

A. Aus Paranitrosulfophenol.	B. Aus Paraamidosulfophenol.
Anilid des Paraamidosulfophenols, $C_6H_3\langle^{OH}_{NH_2}{}_{SO_2NH.C_6H_5}$, farblose, derbe Krystalle; const. Schmelzpunkt 98° C.; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in Petroleumäther und Aether.	Anilid des Paraamidosulfophenols, $C_6H_3\langle^{OH}_{NH_2}{}_{SO_2.NH.C_6H_5}$, farblose, derbe Krystalle; const. Schmelzpunkt 98° C.; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in Petroleumäther und Aether.

Goettingen den 9. März 1880. Universitätslaboratorium.

159. G. H. Schneider: Ueber die Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure durch blosse Aenderung der Concentration.

(Eingegangen am 18. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Professor Landolt veranlasste mich in seinem Laboratorium das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze zu untersuchen, welche Körper bis jetzt sämmtlich als linksdrehend angenommen worden sind.

Bei der Prüfung der freien Aepfelsäure machte ich die interessante Beobachtung, dass, wenn man von verdünnten, wässerigen Lösungen, welche Linksdrehung zeigen, allmälig zu concentrirteren vorschreitet, die specifische Rotation zunächst abnimmt, sodann, wenn die Procentmenge an Säure auf ca. 34 gestiegen ist, ganz verschwindet, und endlich bei noch weiteren Vermehrungen des Säuregehaltes in zunehmende Rechtsdrehung übergeht.

Das angewandte Präparat war aus reinem Ammoniumhydromalat durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die eingedampfte Lösung wurde in Liebig'sche Trockenröhren gebracht und bei 100° so lange ein Luftstrom durchgeleitet, bis eine Gewichtsveränderung nicht mehr eintrat, wozu mehrere Wochen nöthig waren.

Die leichte Löslichkeit der Aepfelsäure liess es zu, sehr concentrirte Lösungen herzustellen und sind die in nachstehender Tabelle enthaltenen untersucht worden.

Die Bestimmung des Drehungswinkels wurde mit Hülfe des Wild'schen Polaristrobometers und unter Anwendung einer Mantelröhre von 219.80 mm Länge ausgeführt, wobei man die Temperatur der letztern mittelst umgebenden Wassers auf genau 20° hielt. In jedem der 4 Quadranten wurden stets mindestens 10 Ablesungen vorgenommen und ebensoviele zur Bestimmung des Nullpunktes, so dass der schliesslich berechnete Rotationswinkel das Mittel aus etwa 80 Einstellungen ist.

Um über die Richtung der Drehung, sowie über die Grösse der Ablenkungswinkel vollständige Sicherheit zu erhalten, sind mehrere Lösungen in verschieden langen Röhren untersucht worden [1]).

Die specifischen Gewichte der Lösungen habe ich mit Hülfe eines Pyknometers bei 20° C. bestimmt und sie beziehen sich auf Wasser von 4° C. als Einheit:

---

[1]) Vergl. Landolt, das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen u. s. w. S. 107—109. Vieweg, Braunschweig, 1879.

1	2	3	4	5	6	7	8
Lösung No.	In 100 Gewichtsth. Lösung: Aepfelsäure p	In 100 Gewichtsth. Lösung: Wasser q	Specifisch. Gewicht d_4^{19}	Drehungswinkel für 219.80 mm α	Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: gefunden	Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: berechnet	Differenz
I	70.125	29.875	1.3448	+ 6 917°	+ 3.34°	+ 3.22°	— 0.12
II	59.987	40.013	1.2854	+ 3.909	+ 2.31	+ 2.31	0
III	49.872	50.128	1.2292	+ 1.855	+ 1.38	+ 1.40	+ 0.02
IV	46.467	53.533	1.2239	+ 1.250	+ 1.00	+ 1.09	+ 0.09
V	37.528	62.472	1.1735	+ 1.160	+ 0.17	+ 0.29	+ 0.12
VI	36.660	63.340	1.1705	+ 0.082	+ 0.09	+ 0.22	+ 0.13
VII	35.265	64.735	1.1540	— 0.034	— 0.04	+ 0.09	+ 0.13
VIII	29.687	70.313	1.1271	— 0.229	— 0.34	— 0.41	— 0.07
IX	29.062	70.938	1.1269	— 0.457	— 0.63	— 0.47	+ 0.16
X	16.649	83.351	1.0676	— 0.616	— 1.58	— 1.58	0
XI	14.354	85.646	1.0590	— 0.578	— 1.73	— 1.78	— 0.05
XII	8.402	91.598	1.0344	— 0.438	— 2.30	— 2.32	— 0.02

Die in Columne 7 angeführten, berechneten, specifischen Drehungen ergeben sich aus der Interpolationsformel:

$$[\alpha]_D = 5.891 - 0.08959\, q,$$

zu deren Ableitung die für die Lösungen II und X gefundenen Werthe von $[\alpha]$ und den Procentmengen an Wasser q dienten.

Aus der vorstehenden Formel berechnet sich, indem man $[\alpha]_D = 0$ setzt, dass diejenige Lösung, bei welcher der Uebergang aus Rechts- in Linksdrehung d. h. vollständige Inaktivität stattfindet, 34.24 pCt. Aepfelsäure enthalten muss.

Ferner geht aus der Formel hervor, dass die freie Aepfelsäure, welche bis dahin als eine linksdrehende Substanz bezeichnet wurde, in ihrem reinen, d. h. wasserfreien Zustande eine bedeutende Rechtsdrehung im Betrage von $[\alpha]_D = 5.89°$ besitzt.

Ein ganz analoges Verhalten hat sich ferner bei dem Natriummalat ergeben. Die zu den Versuchen dienende Substanz wurde aus Ammoniumhydromalat, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt worden war, dargestellt, indem man eine durch Abwiegen bereitete Lösung des letztern Salzes mit einer berechneten Menge reiner Natronlauge von bekanntem Gehalt bis zum Austreiben sämmtlichen Ammoniaks erwärmte. Beim Abdampfen eines Theiles der vollständig neutralen Flüssigkeit blieb ein Rückstand, von welchem 2.5940 g beim Behandeln mit Schwefelsäure 2.0520 g Na_2SO_4 gaben. Die aus der Formel $Na_2C_4H_4O_5$ berechnete Menge beträgt 2.0704 g Na_2SO_4.

Diese concentrirte Lösung diente zur Herstellung der verdünnteren. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Beobachtungen:

1	2	3	4	5	6	7	8
Lösung No.	In 100 Gewichtsth. Lösung: Natriummalat p	In 100 Gewichtsth. Lösung: Wasser q	Specifisch. Gewicht d_4^{20}	Drehungswinkel für 219.80 mm α	Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: gefunden	Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: berechnet	Differenz
I	65.526	34.474	1.5367	+ 10.455	+ 4.72	+ 4.72	0
II	55.262[5]	44.737[5]	1.4209	+ 3.716	+ 2.15	+ 1.97	— 0.18
III	48.788	51.212	1.3705	+ 0.908	+ 0.62	+ 0.34	— 0.28
IV	46.840	53.160	1.3473	— 0.220	— 0.16	— 0.15	+ 0.01
V	42.224	57.776	1.3131	— 1.535	— 1.26	— 1.26	0
VI	33.913	66.087	1.2449	— 3.186	— 3.43	— 3.18	+ 0.25
VII	29.988	70.012	1.2106	— 3.463	— 4.34	— 4.05	+ 0.29
VIII	25.269	74.731	1.1775	— 3.451	— 5.28	— 5.05	+ 0.23
IX	16.885	83.115	1.1143	— 2.794	— 6.76	— 6.76	0
X	14.665	85.335	1.0989	— 2.471	— 6.98	— 7.18	— 0.20
XI	5.266	94.734	1.0839	— 1.046	— 8.74	— 8.92	— 0.18
XII	5.267	94.733	1.0334	— 1.003	— 8.39	— 8.92	— 0.53

Zur Aufstellung einer Interpolationsformel:

$$[\alpha]_D = 15.202 - 0.3322\,q + 0.0008184\,q^2,$$

wurden die Werthe von $[\alpha]$ und q aus den Lösungen I, V und IX benutzt.

Das wasserfreie Natriummalat, das bisher — gleich der Aepfelsäure — als eine linksdrehende Substanz bezeichnet wurde, besitzt demnach eine bedeutende Rechtsdrehung im Betrage von $[\alpha]_D = 15.2^0$.

Setzt man in der obigen Interpolationsformel wieder $[\alpha]_D = 0$, so berechnet sich der Uebergang von Rechts- in Linksdrehung d. h. die vollständige Inaktivität für diejenige Lösung, welche 47.43 pCt. Natriummalat enthält.

Einige Beobachtungen, welche mit dem obigen Aehnlichkeit besitzen, sind bereits an der Weinsäure gemacht worden.

Biot[1]) untersuchte im Jahre 1836 die Abhängigkeit der specifischen Drehung der Weinsäure von der Concentration und fand, dass sich dieselbe durch eine Formel von der Form $[\alpha] = A + Bq$ ausdrücken liess, worin q die Gewichtsmenge Wasser in 1 Theil Lösung bedeutet. Aus der Prüfung von 15 Lösungen, in welchen q von 0.4 bis 0.95 variirte und die sämmtlich rechtsdrehend waren, ergaben sich

[1]) Biot, Mémoires de l'Acad. 15, p. 208, 211.

bei Anwendung von rothem Lichte und der Temperatur 12.68° für die Constanten A und B die Werthe:

$$A = -1.1799 \qquad B = +14.315.$$

Aus dem Umstande, dass sich für die Constante A, d. h. der specifischen Drehung der reinen Substanz, ein negativer Werth herausstellte, schloss Biot, dass die Weinsäure in wasserfreiem Zustande Linksdrehung zeigen müsse.

Ferner berechnete er die Zusammensetzung der Lösung, bei welcher der Wechsel der Rotationsrichtung eintreten wird, d. h. $[\alpha] = 0$ ist. Für diesen Fall wird $q = \frac{1.1799}{14.315} = 0.0824$, somit der Procentgehalt der Lösung an Weinsäure = 92. Im Jahre 1849 gelang es dann Biot[1]), an Platten von fester, gegossener Weinsäure in der That Linksdrehung zu beobachten.

Arndtsen[2]) hat gefunden, dass sehr concentrirte alkoholische Lösungen von Weinsäure für stark brechbare Lichtarten, wie den blauen Strahl e, Linksdrehung zeigen können. Sowie der Lösung Wasser zugesetzt wird, tritt die gewöhnliche Ablenkung nach rechts auf.

Beobachtungen dagegen, wo bei Anwendung eines und desselben Lösungsmittels und zugleich innerhalb leicht erreichbarer Concentrationsgrenzen Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt, waren bis jetzt unbekannt. Möglich, dass diese Erscheinung sich noch bei vielen andern schwach drehenden Stubstanzen zeigen würde, wenn es gelänge, genügend concentrirte Lösungen herzustellen.

Aus den vorstehenden Erfahrungen ergiebt sich noch, dass, wenn man von einer auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Substanz bloss eine einzige Lösung untersucht, der Fall eintreten könnte, dass gerade die inaktive getroffen und dem Körper hierdurch das Drehungsvermögen abgesprochen wird.

Die obigen Untersuchungen werde ich fortsetzen.

Aachen, im Februar 1880.

---

160. Em. Schöne: Zur Geschichte der Zersetzung (sogenannten Katalyse) des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden.

(Eingegangen am 18. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et sur des dérivés du bioxyde de baryum“ bespricht Hr. Berthelot im 8. Heft der Comptes rendus de l'Academie des sciences vom 23. Februar 1880 (90, 334—337) die Rolle,

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 29, p. 351, 366.
[2]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, p. 415.

welche die von mir entdeckten [1]) Verbindungen des Wasserstoffhyperoxyds mit den Dioxyden der alkalischen und erdalkalischen Metalle bei dem Zerfallen (der sog. Katalyse) des Wasserstoffhyperoxyds in Wasser und Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden spielen.

Speciell ist jedoch nur die Rede von der Baryumverbindung $BaO_2.H_2O_2$; mit den Verbindungen der Alkalimetalle, $Na_2O_2.2H_2O_2$ und $K_2O_2.2H_2O_2$, scheint sich Hr. Berthelot bisher nicht beschäftigt zu haben.

Was das Thatsächliche betrifft, so werden meine früheren, die Verbindung $BaO_2.H_2O_2$ betreffenden Angaben in der Mittheilung des Hrn. Berthelot nur ergänzt durch Zahlen, welche die von mir bereits beobachtete und erwähnte Wärmeentwicklung bei der Bildung und freiwilligen Zersetzung der Doppelverbindung näher präcisiren. Eine Differenz zwischen Hrn. Berthelot und mir besteht nur bezüglich des Wassergehaltes des Baryumdioxydhydrats, welches sowohl beim Vermischen von Wasserstoffhyperoxydlösung mit überschüssigem Barytwasser, als auch bei der freiwilligen Zersetzung der Verbindung $BaO_2.H_2O_2$ unter Wasser entsteht.

Was den letzteren Differenzpunkt betrifft, so behalte ich mir vor, in einer späteren Mittheilung näher auf ihn einzugehen.

Gegenwärtig wünschte ich nur einige Bemerkungen zu machen zu der Theorie, welche Hr. Berthelot über die Zersetzung („Katalyse") des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien giebt.

Den Lesern meiner Abhandlungen in den Annalen der Chemie und Pharmacie ist bekannt, dass ich bereits eine solche Theorie aufgestellt habe. Aus dieser meiner Theorie hat Hr. Berthelot folgende Punkte adoptirt (wie gesagt, ist bei ihm nur die Rede von der Baryumverbindung):

1. die Annahme von Kreisreaktionen, d. i. von immer sich wiederholenden Bildungen und Zersetzungen; dieselben sind:

2. die Bildung der Doppelverbindung:

$$Ba(OH)_2 + 2H_2O_2 = BaO_2.H_2O_2 + 2H_2O;$$

3. die Reduktion des Wasserstoffhyperoxyds in dieser Verbindung:

$$BaO_2.H_2O_2 = BaO_2.H_2O + O.$$

Zu den unter 2. und 3. bezeichneten Reaktionen fügt Hr. Berthelot eine dritte, die Reduktion des in 3. gebildeten Baryumdioxyds zu Monoxyd. Hiermit kann ich mich nur bedingt einverstanden erklären. Denn erstens kann, so lange die Flüssigkeit überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd enthält, schwerlich die anfänglich gebildete Ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 257—287 und 198, 241—297.

bindung $BaO_2 . H_2O_2$, durch das einfache Dioxydhydrat $BaO_2 . H_2O$ hindurch, völlig zu Monoxydhydrat reducirt werden, da das gebildete $BaO_2 . H_2O$ mit noch vorhandenem H_2O_2 sofort die Doppelverbindung $BaO_2 . H_2O_2$ wiederherstellen wird, welche dann weiter die Reduktion zu $BaO_2 . H_2O$ und so fort erfährt. Wenn auch nach dem, was in meiner Abhandlung [1]) erwähnt ist, durch Disaggregation des BaO_2 mit Wasser in freies $Ba(OH)_2$ und freies H_2O_2 ein Theil des nach 3. entstehenden $BaO_2 . H_2O$ zersetzt werden mag, so wird dies doch nur ein verschwindend kleiner Theil sein, welcher für den Vollzug der „Katalyse" des H_2O_2 selbst kaum von Bedeutung ist; zweitens unterscheidet sich die Reduktion des $BaO_2 . H_2O_2$ zu $BaO_2 . H_2O$ sowohl ihrem Charakter als namentlich ihrer Schnelligkeit nach durchaus von der Reduktion des einfachen $BaO_2 . H_2O$ zu $Ba(OH)_2$: während die erstere, selbst bei niedriger Temperatur, in wenigen Tagen ganz beendigt ist, bedarf die zweite zu ihrer völligen Beendigung sehr viele Jahre; so besitze ich 15 Jahre alte Krystalle von der ursprünglichen Zusammensetzung $BaO_2 . 8H_2O$, in welchen noch heute mehr als die Hälfte des Bariums als Dioxyd enthalten ist. Von der von Hrn. Berthelot angenommenen dritten Reaktion kann wesentlich erst die Rede sein, wenn das freie H_2O_2 aus der Flüssigkeit verschwunden ist, also das $BaO_2 . H_2O$ keine Gelegenheit mehr hat zur Bildung von $BaO_2 . H_2O_2$; in diesem Falle kann aber auch nicht mehr die Rede sein von einer Zersetzung des H_2O_2 selbst.

Im Uebrigen erklärt Hr. Berthelot die Processe der Reduktion der Verbindungen $BaO_2 . H_2O_2$ und $BaO_2 . H_2O$, gemäss den bekannten, thermochemischen Grundsätzen, dadurch, dass diese Reaktionen exothermisch sind. Hierdurch hat Hr. Berthelot meine Theorie ergänzt. Aber in der seinigen ist ein Umstand unberücksichtigt geblieben: dieselbe lässt eine Erscheinung völlig ausser Acht, welche die Selbstzersetzung der Verbindungen $BaO_2 . H_2O_2$, $Na_2O_2 . 2H_2O_2$ (in wasserfreiem Zustande) und, in ganz ausgezeichneter Weise, der Kaliumverbindung $K_2O_2 . 2H_2O_2$ immer begleitet, nämlich die Gelbfärbung — eine Erscheinung, welche mir das Interessanteste und Eigenthümlichste an den in Rede stehenden Vorgängen zu sein scheint und welche mir bekanntlich den Schlüssel zu der von mir aufgestellten Theorie geliefert hat.

Diese Gelbfärbung der ursprünglich völlig farblosen Doppeldioxyde beginnt, wächst, hält an, nimmt ab und verschwindet genau gleichzeitig mit Beginn, Stärkerwerden, Abnahme und Aufhören der Entwicklung des Sauerstoffs und zwar bis zu dem Moment, wo von den Doppelverbindungen die einfachen Metalldioxyde zurückgeblieben sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 266.

Wenn durch Erwärmen die Sauerstoffentwicklung beschleunigt wird, so zeigt sich gleichzeitig ein Tieferwerden der Gelbfärbung. Bei der Baryumverbindung $BaO_2 . H_2O_2$ und der wasserfreien Natriumverbindung $Na_2O_2 . 2H_2O_2$ ist dies genau so, obgleich die Gelbfärbung schwächer ist, als bei der Kaliumverbindung. Letztere zeigt eine Eigenthümlichkeit insofern, als das Endprodukt der sich mit viel grösserer Energie, Schnelligkeit und Wärmeentwicklung vollziehenden Selbstzersetzung, vorausgesetzt, dass sich die letztere in einer ganz trocknen Atmosphäre vollzieht, dauernd gelb gefärbt erscheint. So besitze ich noch einige 7 Jahre alte, in Glasröhrchen eingeschmolzene Proben dieses Zersetzungsprodukts, welche ihre gelbe Farbe bis heute unverändert erhalten haben. Wie ich gezeigt habe, enthalten sie neben Kaliummonoxydhydrat eine höhere Oxydationsstufe des Kaliums, Tetraoxyd $[4(KOH + H_2O) + K_2O_4]$, und dem Gehalte des letzteren verdanken sie ihre gelbe Farbe und auch die Beständigkeit der letzteren; die Existenz und Beständigkeit von K_2O_4 war bereits früher von Vernon Harcourt ausser Zweifel gestellt. Bei der Behandlung des gelben Zersetzungsprodukts mit Wasser erfolgt Entfärbung unter Zersetzung des K_2O_4 in sich entwickelnden Sauerstoff und zurückbleibendes Dioxyd, K_2O_2.

Im Hinblick auf die offenbare Parallelität der Gelbfärbung und Sauerstoffentwicklung bei der Zersetzung der Doppeldioxyde zu einfachen Metalldioxyden kann ein Causalnexus zwischen beiden Erscheinungen unmöglich in Abrede gestellt werden, und die von mir festgestellten Thatsachen bezüglich der Selbstzersetzung der Kaliumverbindung $K_2O_2 . 2H_2O_2$ berechtigen uns, diesen Causalnexus darin zu erblicken, dass in den ursprünglichen, farblosen Doppelverbindungen das Wasserstoffdioxyd mit den farblosen Metalldioxyden einfach verbunden ist, dass dann eine weitere Oxydation zu gelben, höheren Oxydationsstufen der Metalle, und zwar auf Kosten des Sauerstoffs des Wasserstoffhyperoxyds eintritt, und endlich, dass die Entwicklung des Sauerstoffs erst bedingt ist durch die Unbeständigkeit dieser höheren Oxydationsstufen und durch deren Tendenz sich zu Dioxyden zu reduciren, sei es für sich, wie beim Baryum und Natrium, sei es durch das Eingreifen von Wasser, wie beim Kalium.

Indem ich im Uebrigen auf meine früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand verweise, halte ich mich, auf Grund des Dargelegten, für berechtigt, die von Hrn. Berthelot gegebene Theorie als unvollständig zu bezeichnen, da sie von einer die Selbstzersetzung der Doppeloxyde immer begleitenden Erscheinung keine Rechenschaft giebt, und halte meine Ansicht aufrecht, nach welcher die Bildung höherer Oxydationsstufen der Metalle (Tri- oder Tetraoxyde, möglicherweise auch Pentaoxyde — der Analoga der Schwefelungs-

stufen) bei der Zersetzung („Katalyse“) des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden eine wesentliche Rolle spielt.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, $\frac{\text{26. Februar}}{\text{11. März}}$ 1880.

---

161. Em. Schöne: Zur Frage über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium.

(Eingegangen am 18. März 1880; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

In den Annalen der Chemie und Pharmacie, 195, 228—252 habe ich eine Arbeit über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium veröffentlicht. Unter meinen bisher gedruckten Untersuchungen über das Hyperoxyd habe ich, wie aus meiner Abhandlung zu ersehen ist, gerade dem Studium dieser Reaktion eine ganz besondere Sorgfalt gewidmet, eine Sorgfalt, wie man sie wohl nur selten, und nur bei ganz besonders delikaten Untersuchungen anwenden mag. Hierzu veranlassten mich folgende Umstände: 1) Die Widersprüche, welche sich in der Literatur in den Angaben verschiedener Forscher vorfanden. 2) Die Wichtigkeit für die Entscheidung von Fragen in Betreff des oxydirenden Princips der freien atmosphärischen Luft. 3) Die Ausarbeitung einer auf diese Reaktion gegründeten colorimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in sehr schwachen Lösungen, z. B. in den atmosphärischen Niederschlägen. Endlich 4) meine Entdeckung, das dass Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von reinem Jodkalium unter gewissen Umständen eine energische Zersetzung („Katalyse“) in Wasser und Sauerstoff erfährt, welcher Process von interessanten Erscheinungen begleitet ist, welche in meiner Abhandlung denn auch näher bezeichnet sind.

Meine Versuche habe ich in derselben Abhandlung mit einer grösseren Ausführlichkeit beschrieben, als dies in gegenwärtiger Zeit vielleicht üblich ist. Dies geschah im Hinblick auf die Verwirrung, welche in der auf den in Rede stehenden Gegenstand bezüglichen Literatur herrschte und in der Absicht, meinen Lesern die Möglichkeit zu einem Urtheil über die Zuverlässigkeit meiner eigenen Versuche zu geben.

Nach allem diesem verhehle ich nicht, überrascht worden zu sein, als ich in einer Abhandlung des Herrn Berthelot „über die Bildungswärme der Ueberschwefelsäure“ in den „Comptes rendus de l'Acad. des scienes“ vom 23. Februar 1880 (90, 333) folgenden Passsus vorfand:

„Action de l'iodure de potassium sur l'eau oxygénée. — Entre l'eau oxygénée absolument pure et l'iodure de potassium rigoureusement neutre, il n'exerce guère d'action, et l'on peut mettre en dout si la très légère coloration qui se produit peu à peu ne serait pas attribuable au concoure de l'acide carbonique de l'air, ou à celui des materiaux des vases de verre."

Die Menge des bei dieser Reaktion sich ausscheidenden freien Jods ist in der That nur sehr gering; ich habe sie für verschiedene Concentrationen quantitativ bestimmt (l. c. S. 241), und sie innerhalb der Grenzen, in denen ich operirte, von 2 bis 10 mg im Liter gefunden. Ich habe den Grund, warum dies so ist, in meiner Abhandlung angegeben und gezeigt, dass er darin besteht, dass das Wasserstoffhyperoxyd durch Jodkalium, wie gesagt, im Wesentlichen in Wasser und Sauerstoff „katalysirt" wird, wobei jedoch von den intermediären Zersetzungsprodukten kleine Mengen von freiem Jod und freiem Alkali dauernd zurückbleiben.

Was den Einfluss der Kohlensäure der Luft oder denjenigen der Materien des Glases (welcher?) betrifft, so ist die Möglichkeit desselben bei meinen Untersuchungen berücksichtigt, resp. eliminirt und nicht nur von mir, sondern bereits vor mir von Professor Alexander Schmidt in Dorpat. Hätte Herr Berthelot meine Abhandlung und auch die übrige, den Gegenstand betreffende Literatur gekannt, so hätte er ersehen, dass seine Voraussetzungen bezüglich des Grundes der Jodausscheidung — welche selbst er ja nicht leugnet — bereits experimentell widerlegt sind.

Diejenigen, welche sich für die Reaktion interessiren, lade ich ein, beispielsweise folgendes Experiment zu machen: Man nehme absolut neutrales und reines Jodkalium, löse es in absolut reinem Wasser (zu meinen Versuchen diente Wasser, welches nach Stas und ausserdem durch Ozon gereinigt war), mische die möglichst concentrirte Lösung mit einer absolut reinen, namentlich auch kohlensäurefreien, starken Wasserstoffhyperoxydlösung, gleichviel ob in Glas- oder Porzellan- oder Platin- oder sonstigen Gefässen und gleichviel, ob in offenen oder geschlossenen, dergestalt, dass auf 100 ccm der Mischung nicht weniger wie 25 g Jodkalium und nicht weniger wie 1 g Wasserstoffhyperoxyd kommen. Dann wird man, nicht allmählig, sondern sofort Folgendes beobachten: 1) eine heftige, fast stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas, 2) eine Gelbfärbung (freilich, wie gesagt, keine starke) der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod, und bei Zusatz von Stärkeabkochung eine tief dunkelblaue Färbung, 3) eine alkalische Reaktion der Flüssigkeit, die letztere selbst dann, wenn die Hyperoxydlösung eine schwach saure Reaktion hatte. Also die Jodausscheidung wird begleitet von Sauerstoffent-

wickelung und Bildung von kaustischem Kali. Wie kann man diesen Thatsachen gegenüber eine Aufeinanderwirkung von Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd in Abrede zu stellen und wie kann hier die Rede sein von einer Mitwirkung der Kohlensäure, der Luft oder irgend welcher Materien des Glases?

Im Uebrigen verweise ich auf meine Abhandlung, in welcher eine ausführliche Erklärung aller Erscheinungen gegeben ist, eine Erklärung, welche wohl zu ergänzen ist in thermochemischer Hinsicht — und das wird die Sache sein des ausgezeichneten Autors des „Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie“ — von welcher ich aber sonst etwas zurückzunehmen keine Veranlassung finde.[1])

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, $\frac{\text{28. Februar}}{\text{11. März}}$ 1880.

---

162. J. M. Stillman: Ueber das ätherische Oel der Onodaphne californica oder des „California Bay-tree“.

(Eingegangen am 20. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der sogenannte „*California Bay-tree*“ bekannt unter den verschiedenen botanischen Namen von „*Onodaphne californica*“, „*Laurus californica*“, „*Tetrauthera*“ und „*Umbellaria Californica*“, bildet einen grossen, schönen, immergrünen Baum, der sehr allgemein in den Thälern der Küstengebirge von Californien gefunden wird.

Sein Holz, das sogenannte „*California Laurel*“, findet viele Anwendung zur Herstellung feiner Möbel und zu ähnlichen Zwecken. Das Blatt enthält ein ätherisches Oel, welches einen scharfen Geruch besitzt, und, wenn es zu stark eingeathmet wird, zu Thränen reizt.

Das Oel wurde im grossen Massstabe dargestellt, indem ein Fass mit den Blättern gefüllt und Wasserdampf durch die Masse hindurch geleitet wurde. Aus etwa 30—35 kg der Blätter wurden über 800 g des reinen Oeles erhalten.

Eigenschaften. Hellgelb gefärbtes Oel, dünnflüssig und klar, wird nicht dickflüssig beim längeren Stehen, riecht aromatisch und sehr angenehm, wenn es nicht zu stark eingeathmet wird, in welchem Falle es, wie gesagt, die Schleimhäute heftig angreift. Das specifische Gewicht bei 11° wurde zu 0.94 gefunden.

---

[1]) Was das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodwasserstoffsäure oder zu Gemischen von Jodkalium mit überschüssigen Säuren betrifft, wovon in der Mittheilung des Herrn Berthelot gleichfalls die Rede ist, so ist es von demjenigen zu neutralem Jodkalium völlig verschieden. Ich habe es gleichfalls studirt und verweise bezüglich seiner auf meine Abhandlung „Ueber die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds“ in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 18. Jahrg. (1879) 142—150.

Durch fraktionirte Destillation liefert das Oel zwei Hauptfraktionen, die, für sich mehrmals fraktionirt, die Siedepunkte 167—168° und 215—216° (uncorrigirt) zeigten, obgleich ein Theil bis zu 260° siedete.

Der bei 167—168° siedende Körper war wasserhell, dünnflüssig und wurde durch geringe Ueberhitzung während der Destillation spurenweise zersetzt, indem sich Wasser bildete. Durch wiederholte Destillation war dieser Vorgang nicht zu vermeiden.

Die Elementaranalyse ergab:

	I	II	Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{32}.H_2O$
C	82.91	82.46	82.68	82.76
H	11.93	11.68	11.80	11.72.

Diese Zahlen stimmen für eine Formel $C_{20}H_{32}.H_2O$, die dem Terpinol (von Wiggers entdeckt und von List untersucht) entspricht. Der angegebene Siedepunkt des Terpinols ist ebenfalls 168° und die Verbindung eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche. Der Körper wird selbst in der Hitze nicht leicht durch Natrium angegriffen. Das Molekül Wasser ist also in fester Verbindung, vielleicht, wie Wislicenus in seinem Lehrbuch für Terpinol angiebt, $(C_{10}H_{17})_2O$.

Eine Dampfdichtebestimmung wurde von Hrn. G. B. Wilcutt nach Victor Meyer's Methode in Diphenylamindampf versucht. Es wurde der Körper aber, wie zu erwarten war, zersetzt, und wahrscheinlich in Wasser und $C_{20}H_{32}$ gespalten, da eine solche Spaltung eine Dampfdichte von 5.0 verlangt und 4.7 gefunden wurde. Der angenehme Geruch war verschwunden und im Apparate blieb ein unangenehmer, terpentinölähnlicher Geruch zurück.

Umbellol, $C_8H_{12}O$.

Der bei 215—216° siedende Körper war wasserhell und dünnflüssig, von angenehmem Geruche, der aber auch furchtbar beim zu starken Einathmen zu Thränen reizte und Kopfweh erzeugte.

In Wasser ist er nicht löslich, nur wenig flüchtig, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, die schnell in's Schwarze übergeht; durch Natrium, sowie starke Salpetersäure, wird er heftig angegriffen.

Die Elementaranalyse ergab:

	I	II	III	Berechnet für $C_8H_{12}O$
C	77.28	77.27	77.17	77.42
H	9.74	9.53	9.57	9.67.

Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer im Diphenylamindampfe ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O$
4.39	4.29.

Es ist also die Formel $C_8H_{12}O$ festgestellt und da, soweit ich weiss, kein Isomer dieser Verbindung existirt, gebe ich diesem Körper den Namen Umbellol nach dem jetzt angenommenen Namen des Baumes — *Umbellaria*.

Die Analyse III wurde zwei oder drei Monate später als die anderen ausgeführt und während dieser Zeit die Luft nicht von dem Gefässe ausgeschlossen. Es ergiebt sich also keine bemerkbare Veränderung der Zusammensetzung beim Stehen.

Ich beabsichtige die Natur und die Umwandlungen dieser Verbindungen weiter zu untersuchen. Da aber gegenwärtig andere Geschäfte meine Zeit in Anspruch nehmen, nehme ich diese Gelegenheit wahr, mir dieses Feld zu reserviren.

(Eine etwas ausführlichere Beschreibung dieser Arbeit erscheint in dem American Journal of Chemistry.)

University of California, 26. Februar 1880.

---

163. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber Derivate des Chinons aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$. Polymere des Chinons.

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung über das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ haben wir gezeigt, dass dasselbe durch Ammoniak leicht in ein Oxyimidochinon, $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right.$, übergeführt wird. An Stelle von Ammoniak haben wir jetzt verschiedene Amine einwirken lassen und gefunden, dass die Reaktion in derselben Weise verläuft, wie bei Anwendung von Ammoniak, d. h. ein Wasserstoffatom wird durch die Hydroxylgruppe ersetzt und an Stelle von einem Chinonsauerstoff tritt der Rest NR'.

Die Reaktion vollendet sich schon in der Kälte, verläuft aber nicht so glatt, wie beim Ammoniak und wird bei einigen Aminen zweckmässig durch Zusatz von etwas Natronlauge unterstützt. Wir haben die folgenden Derivate dargestellt und die mit einer Formel versehenen genauer untersucht und analysirt.

Methylaminderivat, $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{matrix}O\\NCH_3\end{matrix}\right.$. Tiefrothe, bei 170° schmelzende Blättchen, in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem, in Benzol leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure mit dunkelrother Farbe löslich, Wasserzusatz schlägt aus diesen Lösungen die Substanz unverändert nieder. Salpetersäure löst ebenfalls, doch wird aus dieser Lösung durch Wasser

keine unveränderte Substanz ausgefällt. Mit rauchender Salzsäure auf 140 — 150° erhitzt, zerfällt es in Oxychinon und Methylamin. Wässerige Kalilauge löst nur langsam, alkoholische leicht, beim Erwärmen oder längeren Stehen findet langsame Abspaltung von Oxychinon statt. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei höherer Temperatur (180 — 200°) ein, es entsteht ein gelblicher, amorpher Körper, welchen wir in keiner Weise in einen zur Analyse geeigneten Zustand bringen konnten.

Aethylaminderivat. Dunkelbraune Nadeln, welche bei 129 — 130° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung zu einer rothen Flüssigkeit lösen.

Anilinderivat, $C_{16}H_9(OH)\begin{cases} O \\ NC_6H_5 \end{cases}$. Dunkelrothe, bei 158 — 158.5° schmelzende Blättchen, in Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol. Schwefelsäure löst dieselben ohne Veränderung mit tief violetter Farbe. Rauchende Salzsäure führt bei höherer Temperatur (150°) Spaltung in Oxychinon und Anilin herbei. Essigsäureanhydrid wirkt wie beim Methylderivat ein, man erhält einen amorphen Körper, dessen Analyse keine Formel berechnen lässt. Ganz in derselben Weise reagirt Acetylchlorid. Es ist nicht anzunehmen, dass die erhaltenen Körper die Acetylderivate sind, die Reaktion muss in complicirter Weise verlaufen.

Toluidinderivate. Das Orthoderivat bildet rothe, bei 107 — 108° schmelzende Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Die Paraverbindung krystallisirt in bräunlich violetten Nadeln, welche bei 154 — 155° schmelzen und mit violetter Farbe in Schwefelsäure löslich sind.

Das Naphtylderivat krystallisirt in rothbraunen, bei 148° schmelzenden Nadeln, in Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Trimethylamin, sowie Formamid und Acetamid, welche wir ebenfalls auf das Chinon einwirken liessen, reagirten anscheinend gar nicht; Dimethylamin bewirkte die Ausscheidung harziger Produkte.

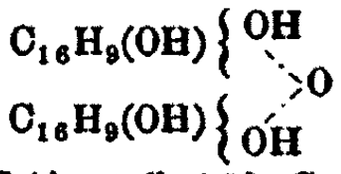
Reducirende Agentien wirken leicht auf die genannten Derivate ein, doch entstehen ganz augenscheinlich je nach der Natur des angewandten Reduktionsmittels verschiedene Körper. Von Zink und Salzsäure werden die alkoholischen Lösungen der Derivate sofort entfärbt, ebenso beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali. Luftzutritt stellt bald die rothe Farbe wieder her und die ursprüngliche Verbindung ist zurückgebildet, es gelang nicht aus der farblosen Flüssigkeit das Reduktionsprodukt abzuscheiden. Schwefelammonium reducirt ebenfalls sehr leicht und man kann durch Zusatz von viel Schwefelammonium das Reduktionsprodukt abscheiden. Aus dem Anilinderivat erhielten wir so farblose Krystalle, welche aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt werden konnten, bei 290° schmolzen und sich

dabei roth färbten. Weniger beständig waren die Produkte aus dem Methylaminderivat. Das Oxyimidochinon wird ebenfalls zu einem farblosen Körper reducirt, der sich aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisiren lässt, aber sehr rasch wieder roth wird.

In ganz anderer Weise wirkt wässerige schweflige Säure (alkoholische führt Verharzung herbei) ein; wir haben diese Reaktion etwas genauer beim Imido-, Anilin- und Methylaminderivat verfolgt und dabei einen eigenthümlichen Körper erhalten, dessen Natur wir noch nicht haben aufklären können. Bei der Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf die genannten Derivate in höherer Temperatur entsteht neben grösserer Menge Oxychinon ein schwarzer Körper, dem Oxychinhydron nicht unähnlich. Er unterscheidet sich von diesem durch Schmelzpunkt und grössere Beständigkeit. Aus Benzol und Petroleumäther krystallisirt er in dunklen, stahlblauen Nadeln, welche bei 186 — 187° schmelzen; in Alkohol ist er ebenfalls löslich, die Lösung ist gelblich gefärbt und Wasser schlägt aus derselben den Körper unverändert nieder. Längere Behandlung mit Alkohol scheint indessen Zersetzung und zwar in Oxychinon herbei zu führen. Der Körper ist stickstofffrei und gab bei der Analyse:

I.		II.	
C	78.85 pCt.	C	78.66 pCt.
H	4.97 -	H	4.78 - .

Daraus lässt sich nun eine wahrscheinliche Formel berechnen, nach welcher der Körper als ein wirklicher Aether oder als Anhydrid des Oxyhydrochinons erscheint:



(berechnet: 79.01 pCt. Kohlenstoff, 4.52 pCt. Wasserstoff).

Bis jetzt sind unseres Wissens derartige Verbindungen bei den Hydrochinonen noch nicht beobachtet worden und weitere Versuche müssen zeigen, ob es möglich ist, auch andere Chinone mit Hülfe von Ammoniakderivaten in ähnliche Verbindungen überzuführen. Wir unterlassen es, schon jetzt Ansichten über den muthmaasslichen Verlauf der stattfindenden Reaktion zu äussern.

Polymere Chinone.

In unserer ersten Mittheilung [1]) haben wir das Verhalten des Chinons erwähnt, in verschiedenen Lösungsmitteln dem Licht ausgesetzt, sich in zwei schwerlösliche Verbindungen zu verwandeln. Beide Verbindungen sind, wie wir schon früher vermutheten, nichts anderes als polymere Modifikation; sie besitzen genau die Zusammensetzung

[1]) Diese Berichte XI, 1403.

des Chinons. Nach unseren jetzigen Versuchen ist es gleichgültig, welches Lösungsmittel man anwendet, immer werden zwei verschiedene Körper gebildet, deren Abscheidung namentlich im Sonnenlicht sehr rasch erfolgt. Man filtrirt von Zeit zu Zeit ab und kocht dann längere Zeit mit Chloroform, worin die eine Modifikation verhältnissmässig leicht, die andere fast unlöslich ist.

Die in Chloroform lösliche Modifikation wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält sie dann in kleinen, gelben, rhombischen Täfelchen, welche bei 225 — 229° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung nur wenig löslich, am leichtesten löst sie sich in Chloroform und in heissem Eisessig. Durch Erhitzen lässt sich dieses polymere Chinon nicht leicht in das gewöhnliche zurückführen; beim Sublimiren erhält man ein gelbes Sublimat in sehr geringer Menge, welches in Alkohol, Aether etc. leicht löslich ist und scheinbar etwas Chinon enthält.

Die zweite Modifikation haben wir nicht umkrystallisiren können; sie bleibt nach dem Auskochen des Gemisches mit Chloroform in Form von feinen, fast weissen Blättchen zurück, welche bei 207 — 207.5° schmelzen. Beim Erhitzen geht sie leicht und anscheinend glatt in das gewöhnliche Chinon (Schmp. 109 — 110°) zurück.

Mit beiden Modifikationen haben wir verschiedene Versuche angestellt. Gegen Oxydationsmittel sind beide sehr beständig. Das weisse Polychinon wird von übermangansaurem Kali und von der Chromsäuremischung fast gar nicht angegriffen, von Chromsäure in Eisessiglösung wird es in Benzoësäure übergeführt. Das gelbe Polychinon widersteht der Chromsäuremischung ebenfalls, auch von Chromsäure in Eisessiglösung wird es nur wenig angegriffen unter Bildung von Benzoësäure; übermangansaures Kali oxydirt bei andauernder Behandlung; wir konnten Benzoësäure und Phtalsäure nachweisen. Letztere durch Anhydrid- und Fluoresceïnbildung.

Alkoholisches Kali wirkt auf das weisse Polychinon in sehr complicirter Weise ein: die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Farbe an, welche allmählig in rothbraun übergeht, während sich das Chinon löst. Verdunstet man den Alkohol und setzt Wasser zu, so geht Alles in Lösung und aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen braunen, amorphen Niederschlag. Wir hielten denselben anfangs für ein polymeres Oxychinon und sein Verhalten ist auch das eines Oxychinons. Er giebt Verbindungen mit Baryum, Calcium, Kupfer und anderen Metallen, doch scheinen sämmtliche, den Analysen zufolge, sehr unreine Verbindungen zu sein.

Das gelbe Polychinon reagirt in ganz anderer Weise mit alkoholischem Kali. Wird es damit übergossen, so nimmt die Flüssigkeit bald eine intensiv grüne Farbe an, während sich das Chinon dunkelblau färbte. Bisweilen trat auch vorübergehend eine rothbraune

Färbung der Flüssigkeit ein. Nach und nach verwandelt sich das Chinon in einen fast schwarzen Körper, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig Alkohol beim Liegen an der Luft die dunkele Farbe verlor und schön gelb wurde. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich rasch beim Uebergiessen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Alkohol. Aus Eisessig lässt sich die gelbe Verbindung umkrystallisiren, man erhält sie so in feinen, gelben Nädelchen, welche erst über 300° schmelzen; in Alkohol, Benzol, Chloroform ist sie nur wenig löslich. Die Analyse ergab:

	I.		II.
C	79.45 pCt.	C	79.01 pCt.
H	4.78 -	H	4.52 - .

Demnach hat der Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Reduktionsprodukt aus den Aminderivaten des Chinons und könnte vielleicht ein polymerer Aether des Oxyhydrochinons sein.

Von wässeriger Kalilauge wird die Verbindung nicht gelöst, alkoholisches Kali löst sie mit gelber Farbe, beim Kochen wird die Flüssigkeit dunkler, Wasser schlägt den Körper unverändert nieder. Beim Zusammenschmelzen mit Kali entsteht eine schwarze Masse, die, in Wasser unlöslich, allmählig wieder gelb wird. Schwefelsäure löst den Körper mit braungrüner Farbe, starke Salpetersäure fast farblos auf, Wasser fällt aus beiden Lösungen den unveränderten Körper. Acetylchlorid wirkt bei 100°, Essigsäureanhydrid bei 180 — 190° ein; beide verwandeln die Verbindung in dicke, goldgelbe, hochschmelzende Krystalle.

Diese letztere Reaktion, sowie das Verhalten gegen alkoholisches Kali lassen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen wahrscheinlich erscheinen; unser Material hat aber zu einer weiteren Untersuchung nicht ausgereicht.

164. A. Breuer u. Th. Zincke: Ueber das Verhalten von Benzoyl- und Acetylcarbinol bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Benzoylcarbinol, $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2OH$, besitzt, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hunaeus gefunden hat, stark reducirende Eigenschaften; es verhält sich in dieser Beziehung vollständig wie ein Aldehyd. Ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Lösung, schwefelsaures Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali werden von dem genannten Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch reducirt. Nach vorläufigen, schon früher erwähnten Versuchen verläuft diese Reaktion nicht in einfacher Weise; weder der

zugehörige Alkohol noch die zugehörige Säure konnten unter den Oxydationsprodukten des Carbinols aufgefunden werden; bei Anwendung von Silberlösung erhielten wir nur Bittermandelöl und Benzoësäure, bei Anwendung von Kupferlösung dagegen eine Säure, welche alle Eigenschaften der Mandelsäure besass.

Die Bildung von Bittermandelöl und Benzoësäure beansprucht kein besonderes Interesse, sie erklärt sich ohne Schwierigkeit aus der leichten Spaltbarkeit des Carbinols in Bittermandelöl und einen zweiten Körper (HCOH?). Anders ist es mit der Bildung der Mandelsäure. Diese erscheint auf den ersten Blick sehr wenig wahrscheinlich und haben wir es deshalb für angezeigt gehalten, die früheren Versuche in grösserem Maasstabe zu wiederholen, um mit Sicherheit das Vorhandensein der Mandelsäure constatiren zu können. Gleichzeitig haben wir zur Feststellung etwaiger Regelmässigkeiten die Oxydationsversuche auf einen analogen Alkohol, auf das Acetylcarbinol ausgedehnt.

Oxydation von Benzoylcarbinol. Das Carbinol wurde in 60—80 Th. Wasser gelöst, Natronlauge zugefügt und nun so lange eine Lösung von Kupfervitriol zugesetzt, als noch Abscheidung von Kupferoxydul stattfand, wobei gegen Ende der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Die filtrirte, noch alkalische Flüssigkeit gab an Aether ausser geringen Mengen von Harz Nichts ab, enthielt also weder unverändertes Benzoylcarbinol, noch indifferente Oxydationsprodukte. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wiederholt mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet; es hinterblieb eine ölige, feste Theilchen einschliessenden Masse. Beim Behandeln derselben mit wenig kaltem Wasser blieben die festen Partikelchen ungelöst, sie konnten am Schmelzpunkt und an der Art zu sublimiren sehr leicht als Benzoësäure erkannt werden.

Die wässrige, von der ausgeschiedenen Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen dicken, farblosen, stark sauren Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure allmälig krystallisirte. Die abgeschiedene Krystallmasse gab nach sorgfältigem Abpressen, Lösen in Wasser und Verdampfen der Lösung schöne, kleine, quadratische Täfelchen, welche bei 115—118° schmolzen und die sich in jeder Beziehung wie Mandelsäure, welche wir zum Vergleich bereitet hatten, verhielten. Der Sicherheit wegen haben wir noch den Methyläther unserer Säure aus dem Silbersalz derselben dargestellt und mit dem Methyläther der Mandelsäure verglichen; wir fanden auch hier völlige Uebereinstimmung. Wir erhielten einen in Alkohol und in Aether sehr leicht löslichen Körper, welcher aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen von 47—49° Schmelzpunkt krystallisirte. Ganz dieselben Eigenschaften zeigte der aus mandelsaurem Silber dargestellte

Methyläther. Die in verschiedene Bücher übergegangene Angabe von Naquet u. Louguinine [1]), der Methyläther schmelze bei 113—114° muss hiernach berichtigt werden.

Die durch Abpressen der Mandelsäure entfernte, ölige Substanz erwies sich bei der weiteren Untersuchung als Benzoylameisensäure. Durch Ausziehen des Papiers mit Aether, Verdampfen desselben, Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle, Ausschütteln mit Aether und längeres Stehenlassen des beim Verdunsten des Aethers hinterbliebenen Rückstandes konnte die Säure als farblose, krystallinische Masse erhalten werde. In ihren Eigenschaften, sowie in den Eigenschaften des Kalisalzes stimmte sie völlig überein mit einer von Claissen aus Benzoylcyanid dargestellten Säure.

Von den drei erwähnten Oxydationsprodukten des Benzoylcarbinols entsteht in weitaus grösster Menge die Mandelsäure; Benzoësäure und Benzoylameisensäure werden nur in geringer Menge erhalten. Die Bildung dieser beiden letzteren Säuren ist ohne Weiteres verständlich, die Benzoylameisensäure muss als das direkte Oxydationsprodukt angesehen werden, die Benzoësäure erklärt sich aus dem Auftreten von Bittermandelöl beim Erwärmen des Carbinols mit verdünnter Natronlauge. Die Mandelsäure kann weder durch einfache Oxydation des betreffenden Alkohols, noch durch Umlagerung der zugehörigen Säure, welche um 2 Mol. Wassertoff ärmer ist, entstanden sein; ihre Bildung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme eines synthetischen Processes nach vorheriger Spaltung des Carbinols, wie es die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$\underbrace{C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2OH}_{\text{Benzoylcarbinol}} = \underbrace{C_6H_5\cdots COH}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{HCOH}_{\text{Formaldehyd}}$$

$$C_6H_5\cdots COH + HCOH = C_6H_5\cdots \underbrace{CH.OH\cdots COH}_{\text{Mandelsäurealdehyd}}$$

Der Mandelsäurealdehyd wird dann durch das Kupferoxyd einfach oxydirt.

Der Formaldehyd würde demnach in ähnlicher Weise reagiren, wie der Cyanwasserstoff bei der bekannten Bildungsweise der Oxysäuren und es ist vielleicht nicht unmöglich, dass bei manchen derartigen Synthesen der Cyanwasserstoff vortheilhaft durch Formaldehyd ersetzt werden kann.

Oxydation des Acetylcarbinols.

Dieser Alkohol ist nicht in reinem Zustande erhalten worden, man kennt nur den von Henry [2]) zuerst dargestellten Essigäther, aus welchem durch Verseifen mit Alkali oder Wasser kein Acetylcarbinol

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 801.
[2]) Diese Berichte V, 966.

gewonnen werden konnte. Auch unsere, vielfach modificirten Versuche, aus dem leicht darstellbaren Essigsäure- oder Benzoësäureäther den Alkohol zu erhalten, sind erfolglos geblieben und haben wir deshalb die Oxydation mit dem Essigsäureäther ausführen müssen. Derselbe eignet sich, da er in Wasser löslich ist, sehr gut zu diesem Zweck; die erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel, dass sich das Acetylcarbinol ganz analog dem Benzoylcarbinol verhält; es giebt bei der Oxydation nicht oder doch nur in geringer Menge die zugehörige Säure — Brenztraubensäure — sondern eine Oxysäure — gewöhnliche Milchsäure. —

Den zu unseren Versuchen nöthigen Essigäther haben wir aus Monochloraceton [1]) nach folgender Methode dargestellt: 8 Th. wasserfreies Kaliumacetat wurden mit 20 Th. Alkohol erwärmt und in die heisse Flüssigkeit langsam 5 Th. Monochloraceton eintropfen gelassen. Die Umsetzung geht rasch von statten; man erhitzt noch einige Zeit am umgekehrten Kühler, destillirt den Alkohol theilweise ab und zieht den Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser wiederholt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt eine ölige, braune Flüssigkeit, welche zur Entfernung der noch vorhandenen Salze, im luftverdünnten Raume destillirt werden muss, ehe man sie fraktioniren kann. Man fängt beim Fraktioniren die zwischen 171—175° übergehenden Antheile gesondert auf; gleichzeitig erhält man reichliche Mengen von Essigsäureäthyläther, sowie eine bei 125—135° siedende Flüssigkeit (Mesityloxyd?).

Das essigsaure Acetylcarbinol zeigte die von Henry angegebenen Eigenschaften; es bildete eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von 172—172,5° Siedepunkt, beim Aufbewahren färbte es sich gelblich und nahm eine saure Reaktion an.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe erhalten:

0.1753 g lieferten 0.3288 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser;
0.2103 g lieferten 0.3929 g Kohlensäure und 0.1318 g Wasser;
0.1718 g lieferten 0.3224 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser.

---

[1]) Auch mit Monobromaceton, dessen Darstellung nach Emmerling (diese Berichte VI, 22) leicht gelingen soll, wenn das Aceton vor der Einwirkung des Broms mit Schwefelkohlenstoff verdünnt wird, haben wir Versuche angestellt. Nach unseren Beobachtungen lässt sich der Schwefelkohlenstoff nicht ohne theilweise Zersetzung des Bromacetons abdestilliren; man muss den sich aus der Schwefelkohlenstofflösung abscheidenden Theil durch einen Scheidetrichter trennen, dann wieder Aceton zusetzen, bromiren u. s. w. Zur Ueberführung in Essigäther kann dann wie oben verfahren werden, doch ist die Ausbeute geringer, als die aus dem Chlorderivat.

Durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Monobromaceton glaubt Emmerling das Acetylcarbinol in wässriger Lösung erhalten zu haben und scheint dieses, nach den stark reducirenden Eigenschaften der Flüssigkeit zu urtheilen, auch wirklich der Fall zu sein, doch gelingt es nicht, den Alkohol vom Wasser zu trennen, wahrscheinlich, weil leichte Spaltung in Acet- und Formaldehyd eintritt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	51.74	50.97	51.18	51.72
H	6.79	6.95	6.93	6.89

In ganz ähnlicher Weise lässt sich der Benzoësäureäther aus 8 Th. Kaliumbenzoat, 20 Th. Alkohol und 4 Th. Monochloraceton darstellen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schüttelt man auch ihn mit Aether aus, entfernt aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natronlauge freie Benzoësäure, verdunstet den Aether und fraktionirt im luftverdünnten Raume. Aus 80 g Monochloraceton erhält man etwa 50 g Aether. So dargestellt, bildet der Aether eine schwach gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter 80—90 mm Druck bei 200—201°, bei 50—60 mm bei 189—190°, bei gewöhnlichem Luftdruck bei 263—264° kochte; im letzteren Falle unter geringer Zersetzung.

Die Analyse mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom lieferte zu wenig Kohlenstoff (gefunden 64.46 Kohlenstoff und 5.64 Wasserstoff); besser waren die Ergebnisse mit chromsaurem Blei (66.21 pCt. Kohlenstoff und 6.01 pCt. Wasserstoff; 66.22 pCt. Kohlenstoff und 5.94 pCt. Wasserstoff); aber doch nicht so, dass die Substanz als rein angesprochen werden konnte. Die reine Verbindung hat in der That andere Eigenschaften; beim längeren Aufbewahren, wahrscheinlich in Folge der andauernden Kälte, erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche durch Auspressen leicht gereinigt werden kann.

Der Aether bildet dann farblose, lange, dicke Nadeln, welche bei 23.5—24° schmelzen; in Aether, Alkohol u. s. w. ist er leicht löslich, beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb zunächst ein Oel, welches später erstarrt. Im kalten Wasser ist der Aether nur wenig löslich, leichter in heissem; eine heisse, wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet dann lange, farblose Nadeln von dem oben angegebenen Schmelzpunkte aus.

Bei der Analyse erhielten wir die folgenden Resultate:

0.2036 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0.4985 g Kohlensäure und 0.1074 g Wasser;

0.2230 g mit chromsaurem Blei im Mörser gemischt, gaben 0.5537 g Kohlensäure und 0.1290 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	66.77	67.71	67.41
H	5.85	6.4	5.61.

Zur Oxydation haben wir nur den Essigäther benutzt. Derselbe wird in 20 Th. Wasser gelöst, auf 1 Molekül 6 Moleküle Aetznatron, zuvor in Wasser gelöst, zugesetzt und allmälig eine Lösung

von 2 Molekülen schwefelsauren Kupfers hinzugefügt und dann einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit reagirte jetzt noch schwach alkalisch, gab aber auf weiteren Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge keine Fällung von Kupferoxydul. Die Reaktion muss demnach verhältnissmässig glatt verlaufen sein, d. h. aus einem Molekül des Alkohols muss ein Molekül einer einbasichen Säure entstanden sein; Oxydation irgend erheblicher Mengen zu 2 Molekülen einbasischer Säure kann nicht stattgefunden haben, da sonst grössere Mengen von Aetznatron und Kupfervitriol verbraucht worden wären.

Bei der weiteren Behandlung wurde etwa entstandene Brenztraubensäure unbeachtet gelassen und nur auf Abscheidung der Milchsäure, welche als Hauptprodukt vorausgesetzt werden konnte, gearbeitet. Die mit Thierkohle entfärbte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol ausgezogen und die saure Flüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols mit Zinkoxyd gesättigt. Es gelang leicht, ein Zinksalz in reinem Zustande zu gewinnen; dasselbe stimmte in Ansehen, Eigenschaften und Zusammensetzung vollständig mit dem Zinksalz der Gährungsmilchsäure überein.

0.5068 g verloren bei 130—140° 0.0918 g Wasser = 18.11 pCt.;

0.2075 g wasserfreies Salz lieferte 0.2210 g Kohlensäure, 0.0772 g Wasser und 0.0700 g Zn O;

daraus berechnet sich 29.04 pCt. Kohlenstoff, 4.13 pCt. Wasserstoff und 26.95 pCt. Zn, während milchsaures Zink verlangt: 29.62 pCt. Kohlenstoff, 4.11 pCt. Wasserstoff und 26.74 pCt. Zn;

das krystallisirte Zinklactat enthält 3 Moleküle Wasser = 18.18 pCt., während wir 18.11 pCt. fanden.

Aus dem Zinksalz wurde dann noch das Calciumsalz dargestellt; auch hier erhielten wir ein Salz, welches alle Eigenschaften des Calciumlactats zeigte.

0.3386 g verloren bei 140° 0.0980 g Wasser = 28.94 pCt.;

Milchsaurer Kalk enthält 5 Moleküle Wasser = 29.22 pCt.;

0.2406 g trocknes Salz gaben 0.0621 Ca O = 18.43 pCt. Calcium;

das milchsaure Salz verlangt 18.35 pCt. Calcium.

Nach diesen Resultaten unterliegt das Vorhandensein von Milchsäure unter den Oxydationsprodukten des Acetylcarbinols keinem Zweifel. Die Bildung derselben muss in ähnlicher Weise erklärt werden, wie oben die der Mandelsäure, nämlich durch die folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{CH_3 \cdots CO \cdots CH_2OH}_{\text{Acetylcarbinol}} = \underbrace{CH_3 \cdots COH}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{HCOH}_{\text{Formaldehyd}}$$

$$CH_3 \cdots COH + HCOH = \underbrace{CH_3 \cdots CH.OH \cdots COOH}_{\text{Milchsäure}}$$

Die Ausbeute bleibt freilich hinter der berechneten zurück, doch entstehen so ansehnliche Mengen von Milchsäure, dass sie als das Hauptprodukt der Oxydation erscheint. Wahrscheinlich wird sich auch Brenztraubensäure bilden, während Oxydation der zuerst sich bildenden Spaltungsprodukte zu Essigsäure und Ameisensäure nur in untergeordnetem Maasse eingetreten sein kann, da andernfalls, wie schon oben bemerkt wurde, grössere Quantitäten von Kupfersalz und Aetznatron hätten verbraucht werden müssen.

Wahrscheinlich werden sich alle Verbindungen, welche die Gruppe $\cdots CO\cdots CH_2OH$ enthalten, gegen Kupfersulfat und Alkali wie Acetyl- und Benzoylcarbinol verhalten, sie werden Produkte liefern, welche auch beim Vorhandensein der isomeren Gruppe

$$\cdots CH.OH\cdots CHO$$

hätten entstehen müssen und es wird vorläufig noch schwer halten, beide Gruppen in complicirten Verbindungen zu unterscheiden. [1])

---

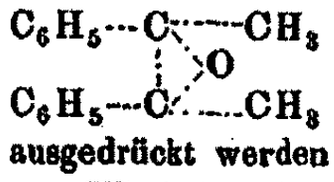
165. W. Thörner u. Th. Zincke: Ueber Pinakone und Pinakoline.

V. Mittheilung.

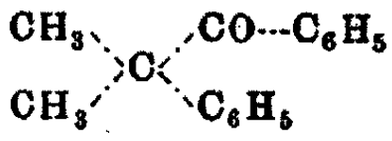
[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Mittheilung über das β-Pinakolin des Acetophenons, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}C\cdots CO\cdots CH_3$, haben wir eines von C. Graebe durch Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff aus Acetophenon erhaltenen, isomeren Körpers Erwähnung gethan; wir hielten es für wahrscheinlich, dass dieser Körper eins der noch theoretisch möglichen Pinakoline sei, also entweder durch:



(I) oder durch



(II)

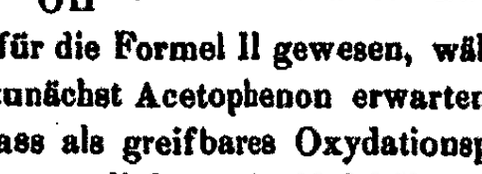
ausgedrückt werden müsse.

Wir haben den Körper jetzt eingehender studirt, doch ist es nicht gelungen, ihn mit Sicherheit als Pinakolin zu charakterisiren; nur so viel steht fest, dass er der ersteren Formel nicht entsprechen kann,

---

[1]) Es ist nicht unmöglich, dass einige Verbindungen, in denen man zur Zeit ihrer reducirenden Wirkungen wegen die Gruppe $\cdots CH.OH\cdots COH$ annimmt, diese Gruppe gar nicht enthalten, sondern die isomere Gruppe $\cdots CO\cdots CH_2OH$. Eine derartige Vermuthung liegt z. B. für die Glucosen sehr nahe. Die reducirenden Wirkungen derselben erklären sich, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, ebenso leicht, wenn man die letztere Gruppe in ihnen annimmt; es wird weiter bei dieser Annahme erklärlich, warum einzelne derjenigen Zuckerarten, welche als Combinationen von 2 Molekülen Glucose angesehen werden müssen, nicht mehr redu-

unentschieden bleibt es, ob er durch die zweite Formel oder durch die von Graebe bevorzugte



(III)

ausgedrückt werden muss.

Wir haben den betreffenden Körper, welchen wir leicht mit den von Graebe angegebenen Eigenschaften darstellen konnten, in ähnlicher Weise behandelt, wie die von uns untersuchten Pinakoline. Von Acetylchlorid und Benzoylchlorid wird die Verbindung nicht verändert, wodurch die α-Pinakolinformel (I) ausgeschlossen ist. Brom addirt sich nicht, so dass auch eine Verbindung $C_{16}H_{14}O$, durch direkte Condensation zweier Acetophenonmoleküle unter Austritt von Wasser entstanden, nicht vorhanden sein kann.

Am meisten Aufschluss durften wir durch Oxydationsversuche mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erwarten. Als Endprodukt der Oxydation mussten allerdings die in II und III formulirten Körper Benzoësäure liefern und die zu Ende geführte Oxydation konnte keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur der Verbindung geben. Als Zwischenprodukt konnte aber der Körper II ein Carbinol, , liefern und die Bildung desselben wäre ein sicherer Beweis für die Formel II gewesen, während der Körper III bei der Oxydation zunächst Acetophenon erwarten liess. Der Versuch hat nun ergeben, dass als greifbares Oxydationsprodukt nur Benzoësäure entsteht, und zwar lieferte ein Molekül zwei Moleküle Benzoësäure (aus 1 g erhält man 0.86 g statt der berechneten 1.1 g).

Weniger Erfolg durften wir uns von vornherein von der Einwirkung des Natronkalks versprechen. Derselbe wirkt auf die betreffende Verbindung nur bei sehr hoher Temperatur und auch dann nur langsam und unvollkommen ein. Wir haben 8—10 Stunden auf 380—400° erhitzen müssen, um Einwirkung zu erzielen. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Wasserstoff, der Inhalt, mit Wasserdämpfen destillirt, lieferte ein farbloses, lichtbrechendes Oel, welches bei 138—140° siedete und bei der Analyse 88.88 pCt. C und 9.30 pCt. H ergab. Der Rückstand von der Destillation enthielt neben unzersetzter Verbindung viel Benzoësäure.

---

cirend wirken. Enthalten z. B. Dextrose und Levulose beide die Gruppe $\cdots CO \cdots CH_2OH$, so könnte der Rohrzucker die Gruppe

$$\cdots CO \cdots CH_2 \cdots O \cdots CH_2 \cdots CO \cdots$$

enthalten, durch welche keine Reduktion mehr bewirkt werden wird. Werden dagegen Dextrose und Levulose als wirkliche Aldehyde angesehen, so ist es nicht zu verstehen, weshalb der Rohrzucker nicht mehr reducirend wirkt. Es dürfte zu weit führen, diesen Gegenstand hier eingehender zu erörtern, ich habe vielleicht später Gelegenheit, nochmals darauf zurückkommen zu können. Th. Z.

Das Auftreten der Benzoësäure zeigt das Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5\cdots CO\cdots$ an; bei glatter Spaltung sollte ausserdem ein Kohlenwasserstoff entstehen. Wie die Analyse zeigt, ist dieses nicht der Fall, es scheinen sich noch andere Produkte zu bilden. Aber, gleichgültig, ob das Pinakolin oder das Keton vorliegt, der Kohlenwasserstoff muss $C_6H_5\cdots CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ sein, welcher 90 pCt. C und 10 pCt. H verlangt und bei 151° siedet. Es ist uns nicht gelungen, mit Sicherheit nachzuweisen, ob in dem obigen Produkt von 138—140° wirklich Isopropylbenzol enthalten ist oder nicht. Es bleibt demnach noch unentschieden, ob der von Graebe erhaltene Körper ein Pinakolin des Acetophenons oder ein eigenthümliches Keton ist. In letzterem Falle müsste die Reaktion in 2 Phasen verlaufen, zunächst würde

$$C_6H_5\cdots C\cdots CH_3$$
$$\vdots\!\!\|$$
$$CH\cdots CO\cdots C_6H_5$$

sich bilden und dieses dann in den durch den Jodwasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoff übergehen.

Acetophenonpinakon.

Dieses Pinakon lässt sich am besten durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Ketons in verdünntem Alkohol darstellen [1]). Die Ausbeute ist indessen keine gute, da gleichzeitig beträchtliche Mengen von secundärem Alkohol und von harzigen Produkten gebildet werden. Auch nach der Methode von Linnemann lässt es sich darstellen, doch ist die Ausbeute hier eine noch geringere.

Das Acetophenonpinakon,

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdots C(OH)\cdots CH_3\\ \vdots\\ C_6H_5\cdots C(OH)\cdots CH_3\end{matrix},$$

zeigt im Allgemeinen das charakteristische Verhalten der beiden früher untersuchten Pinakone; es lässt sich durch Erhitzen in Keton und secundären Alkohol spalten, es geht unter dem Einfluss verschiedener Reagentien in ein Pinakolin, und zwar in das früher beschriebene β-Pinakolin, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C\cdots CO\cdots C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$, über, aber die Umsetzung und Spaltung erfolgt hier bei weitem weniger leicht und glatt. Die Bildung des α-Pinakolins,

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdots C & \cdots CH_2\\ \vdots & >O\\ C_6H_5\cdots C & \cdots CH_3\end{matrix},$$

haben wir bei keiner Reaktion beobachten können.

---

[1]) Den früher erwähnten, bei 107—108° schmelzenden Körper haben wir bei den späteren Versuchen nicht wieder beobachten können.

Während das Benz- und Tolylphenylpinakon sich schon beim Schmelzen spalten, kann das Acetophenonpinakon längere Zeit gekocht werden, ohne dass vollständige Spaltung eintritt; ein in den Dampf gebrachtes Thermometer zeigt dann etwa 245°, doch ist diese Temperatur nicht der Siedepunkt des Pinakons; in den dampfförmigen Produkten sind, neben unverändertem Pinakon, secundärer Alkohol und Keton enthalten, es tritt deutlich der Geruch nach Acetophenon auf und beim Erkalten bleibt ein Theil der Substanz flüssig. Auch durch Erhitzen auf 260—270° im geschlossenen Rohr lässt sich keine vollständige Zersetzung erzielen; dieselbe tritt erst ein, wenn man längere Zeit auf 280—300° erhitzt. Wir haben eine Trennung der Spaltungsprodukte nicht versucht, da nach den früheren Erfahrungen kein Zweifel sein kann, dass das Pinakon sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdots C(OH)\cdots CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_5\cdots C(OH)\cdots CH_3 \end{matrix} = C_6H_5CO\cdots CH_3 + C_6H_5\cdots \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\cdots CH_3$$

zersetzt. Wie bei der Spaltung des Benzpinakons bildet sich auch hier stets etwas Wasser, was wahrscheinlich auf einer Reaktion der beiden Spaltungsprodukte beruht.

Concentrirte Salzsäure sowie verdünnte Schwefelsäure (1:3) entziehen beim Erhitzen auf 140—150° dem Pinakon die Elemente von Wasser und verwandeln es in das früher beschriebene β-Pinakolin. Dieselbe Umwandlung findet, wenn auch langsam, beim einfachen Kochen mit den genannten Säuren statt; sie lässt sich auch in alkoholischer Lösung, sowie durch Erhitzen mit Eisessig auf 160—170° erreichen. Wir haben diese Umwandlungen häufig wiederholt, weil wir hofften, das α-Pinakolin erhalten zu können, doch ist dieses nicht gelungen. Aus den meist harzigen oder öligen Reaktionsprodukten haben wir als gut charakterisirten Körper immer nur das β-Pinakolin erhalten können.

Acetylchlorid, welches das Benz- und Tolylphenylpinakon leicht und glatt in das β-Pinakolin verwandelt, wirkt auf Acetophenonpinakon in anderer Weise ein; letzteres wird in einen öligen, chlorhaltigen Körper übergeführt, welcher vielleicht ein ätherartiges Derivat des Pinakons ist.

Auch Essigsäureanhydrid reagirt in besonderer Weise auf das in Rede stehende Pinakon; während Benz- und Tolylphenylketon durch Essigsäureanhydrid nicht verändert oder, wenn damit hoch genug erhitzt, einfach in Hydrol und in Keton zerfallen, verliert das Acetophenonpinakon beim Erhitzen mit dem Anhydrid auf 180—200° Wasser, geht dabei aber nicht in ein Pinakolin, sondern in einen Kohlenwasserstoff über. Neben viel Harz erhielten wir einen öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, welcher bei längerem Stehen erstarrte und

dann aus Alkohol in langen, farblosen Prismen krystallisirte, welche bei 49—49.5° schmolzen. Eine Analyse ergab 90.96 pCt. C und 7.08 pCt. H, während ein Körper von der Formel $C_{16}H_{14}$, d. h. Pinakon $-2H_2O$, verlangt 93.2 pCt. C und 6.8 pCt. H. Wir können nicht entscheiden, ob der Ausfall an Kohlenstoff durch Verunreinigung oder durch unvollständige Verbrennung hervorgerufen worden ist, da bei der weiteren Reinigung der Körper plötzlich eine harzige Beschaffenheit annahm und zwar, wie es scheint, durch den Einfluss des Lichtes.

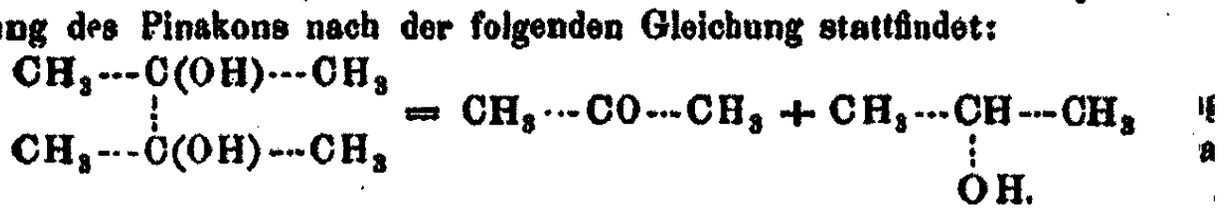
Acetopinakon.

Bei diesem Pinakon, welches schon durch Friedel, Butlerow und Andere eingehend untersucht worden ist, haben wir uns auf Versuche zur Spaltung desselben und zur Herstellung des α-Pinakolins beschränkt. Wir haben dann weiter noch einige Versuche angestellt, um das Pinakon in einen zusammengesetzten Aether überzuführen. Es schien uns dies Letztere einiges Interesse zu verdienen, da es bis jetzt nicht gelungen ist, Ketonpinakone in derartige Aether überzuführen, die Existenzfähigkeit derselben aber durch die Untersuchungen von Pawlow [1]) wahrscheinlich gemacht wird, welcher aus dem Bromid des Tetramethyläthylens durch Einwirkung von essigsaurem Silber und nachheriges Verseifen das gewöhnliche Pinakon, wenn auch nur in geringer Menge, erhielt.

Was zunächst die Spaltbarkeit des Pinakons anbetrifft, so verhält sich dasselbe in dieser Hinsicht wie die anderen Pinakone, doch es lässet sich in Aceton und Isopropylalkohol spalten, nur erfordert die Spaltung eine verhältnissmässig sehr hohe Temperatur. Beim Erhitzen auf 360—400° im geschlossenen Rohr bleibt das Pinakon ganz unverändert; dasselbe ist der Fall, wenn es in Dampfform durch eine Glasröhre geleitet wird, welche im Bleibade bis nahe zum Erweichen (5—600°) erhitzt worden ist. Erst beim Durchleiten durch ein schwach roth glühendes, mit Glasstücken gefülltes Rohr tritt die erwähnte Spaltung ein; aber auch hier ist mehrfaches Durchleiten nöthig, wenn grössere Mengen des Pinakons zersetzt werden sollen. Die Spaltung scheint ganz glatt zu verlaufen, wenigstens findet keine Abscheidung von Kohle statt. Eine vollständige Trennung der beiden Spaltungsprodukte haben wir nicht erreichen können, das Aceton lässt sich allerdings verhältnissmässig leicht rein abscheiden, nach vorläufiger Trennung durch fraktionirte Destillation kann man es an saures schwefligsaures Natron binden und diese Verbindung wieder zersetzen. Aus den höher siedenden Antheilen versuchten wir das Jodid des Isopropylalkohols durch Einwirkung von Jod und Phosphor zu erhalten,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 122.

doch sind wir hier zu keinem ganz reinen Produkte gekommen. Unsere Beobachtungen lassen indessen keinen Zweifel, dass die Spaltung des Pinakons nach der folgenden Gleichung stattfindet:



Eine Umwandlung des Pinakons in α-Pinakolin ist uns hier ebensowenig gelungen, wie beim Acetophenonpinakolin. Alle Reagentien, welche Pinakolinbildung veranlassen, führen sofort zu dem bekannten β-Pinakolin. Auch direkt aus dem Aceton haben wir das α-Pinakolin nicht erhalten können, weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung reagirte Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure in bemerkenswerther Weise auf das Aceton.

Auch in Bezug auf Aetherbildung sind wir zu negativen Resultaten gekommen. Wir versuchten zunächst durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung des Pinakons in Aether das Natriumalkoholat zu bereiten und dieses dann durch Acetylchlorid und Benzoylchlorid in Aether überzuführen. Das Natrium wirkt auch scheinbar ein, doch gelang es nicht, ätherartige Verbindungen darzustellen.

Weitere Versuche wurden dann mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid angestellt. Ersteres führt zu chlorhaltigen Verbindungen, letzteres entzieht, wie beim Acetophenonpinakon Wasser und scheint zu Kohlenwasserstoffen zu führen. Das Pinakon wurde mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 200° erhitzt, der Inhalt mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Wasserdämpfen destillirt; es ging ein Oel über, welches nach dem Trocknen grössere Fraktionen bei 200—210° und bei 260—270° gab; dieselben ergaben 81.4 pCt. C und 11.5 pCt. H und 83.07 pCt. C und 11.8 pCt. H. Die Fraktion 200—210° wurde mit Natrium behandelt, der Siedepunkt hatte sich nicht vermindert, eine Verbrennung ergab 83.8 pCt. C und 11.75 pCt. H. Weitere Reinigungsversuche haben wir unterlassen, da wir die Untersuchung augenblicklich nicht nach dieser Richtung fortsetzen können.

Mit diesen Versuchen müssen wir vorläufig die Untersuchung der Ketonpinakone abschliessen. Manche Punkte bedürfen noch weiterer Aufklärung, doch will es uns scheinen, als könnte man aus den mitgetheilten, an vier, zum Theil ganz verschiedenen Pinakonen gemachten Beobachtungen auf das allgemeine Verhalten dieser Körperklasse schliessen.

Zunächst darf wohl angenommen werden, dass alle Ketonpinakone sich in höherer Temperatur in Keton und Isoalkohol spalten, dass

diese Spaltung bei den Pinakonen mit Benzolresten leicht, bei denen mit Alkoholradialen verhältnissmässig schwer erfolgt. Weiter hat es sich gezeigt, dass den Pinakonen zwei Arten von Pinakolinen entsprechen, von denen das eine (β) sich leicht, das andere (α) dagegen nur schwer erhalten lässt, aus den Pinakonen mit Benzolresten hat das letztere dargestellt werden können. Beide Pinakoline können dann auch direkt aus den Ketonen erhalten werden, doch ist dieses für das α-Pinakolin bis jetzt nur bei den rein aromatischen Ketonen gelungen, bei denen, welche zugleich Alkoholradial (Acetophenon) enthalten, hat nur das β dargestellt werden können und die Ketone der Fettreihe scheinen auch dieses nicht direkt zu liefern. Endlich scheint kein Ketonpinakon ein wirklicher, zweiwerthiger Alkohol zu sein.

---

166. Peter Griess: Ueber eine neue Art von Ammoniumverbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Trimethylnitrophenolammonium,

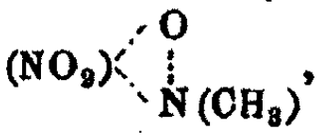
$$C_9H_{12}N_2O_3 = C_6H_3(NO_2)\begin{cases} O \\ | \\ N(CH_3)_3 \end{cases},$$

Die Darstellung dieser Base geschieht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das zuerst von Laurent und Gerhardt beschriebene Amidonitrophenol: $C_6H_3(NO_2)NH_2)OH$, und zwar wird dabei ebenso verfahren, wie bei derjenigen der in meiner vorigen Mittheilung erwähnten Trimethylphenolammoniumbasen. Uebrigens ist es durchaus nicht nöthig, dass man sich zum Freimachen des Trimethylnitrophenolammoniums aus seinen Salzen des Silberoxyds oder kohlensauren Silbers bediene, sondern es kann dieses viel zweckmässiger durch Kalilauge bewerkstelligt werden. Man setzt diese zu einer kochend gesättigten, wässerigen Lösung dieser Salze und lässt darauf erkalten, wobei sich der grösste Theil der neuen Base in Krystallen abscheidet, während der Rest durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden kann. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser liefert sie vollkommen rein.

Das Trimethylnitrophenolammonium krystallisirt in gelben, glänzenden, stark bitter schmeckenden Nadeln, oder auch in länglichen Täfelchen. Sowohl in kochendem Wasser, als auch in kochendem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, wogegen es in der Kälte von diesen Flüssigkeiten nur wenig und von Aether und Benzol gar nicht aufgenommen wird. Auf Pflanzenfarben zeigt es keine Reaktion.

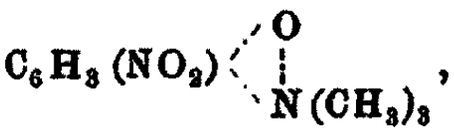
Selbst bei 200° konnte dasselbe noch nicht zum Schmelzen gebracht werden. Durch stärkeres Erhitzen erleidet es eine lebhafte Zersetzung, wobei es zum grössten Theile verkohlt und nur wenig davon verwandelt sich in ein röthlich gefärbtes, basisches, flüchtiges Oel. Trotz seiner Nitrogruppe ist es eine verhältnissmässig starke Base. Denn obwohl es aus seinen Auflösungen in Säuren durch Kalilauge und auch durch Ammoniak, wenn man dieses in einem sehr grossen Ueberschusse anwendet, abgeschieden wird, so ist es andererseits auch wieder fähig, beim Eindampfen seiner Lösungen mit Salmiak das Ammoniak aus letzterem auszutreiben unter gleichzeitiger Bildung seines salzsauren Salzes.

Jodwasserstoffsaures Trimethylnitrophenolammonium,



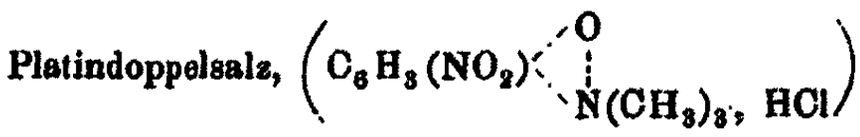
Es krystallisirt in fast ganz weissen Nadeln, welche ziemlich leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Salzsaures Salz



Dasselbe schiesst in wohlausgebildeten Säulen oder Prismen an, welche von Wasser nahezu in demselben Verhältnisse, wie die vorige Verbindung, aufgenommen werden.

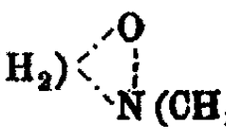
Platindoppelsalz,



Hellgelbe Nadeln oder schmale, rhombische Blättchen. Es ist schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem und fast ganz unlöslich in Alkohol.

Das Perjodid fällt zunächst ölig aus; erstarrt aber nachher zu kleinen, braunen Nadeln.

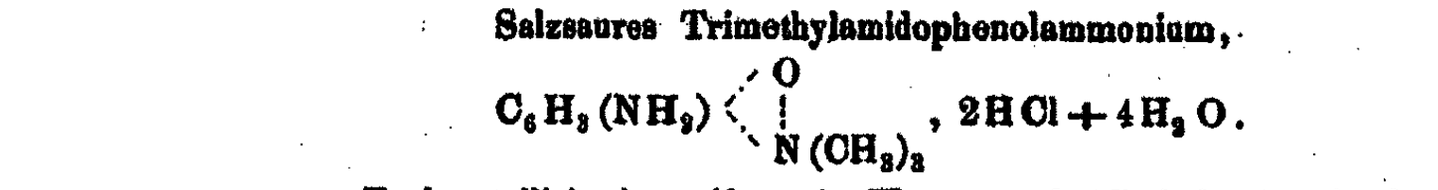
Trimethylamidophenolammonium,



Diese zweisäurige Base bildet sich, wenn das Trimethylnitrophenolammonium in gewöhnlicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt wird.

Nach dem Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung, hinterbleibt sie in Form ihres salzsauren Salzes. Im freien Zustande habe ich sie noch nicht erhalten.

Salzsaures Trimethylamidophenolammonium,

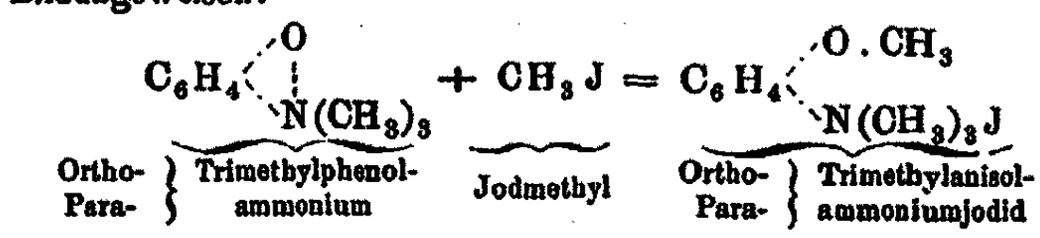


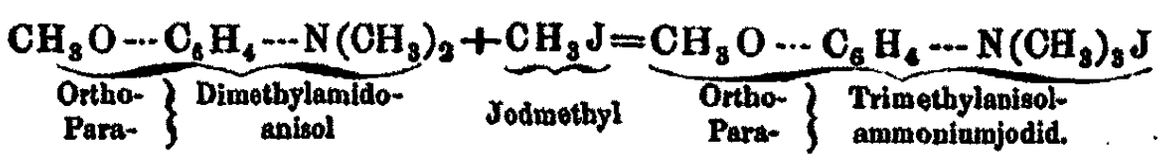
Es krystallisirt in weifsen, in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslichen Blättchen. Aus seiner concentrirten, alkoholischen Lösung wird es durch Aether vollständig wieder abgeschieden. Eisenchlorid färbt es tief violett.

Platindoppelsalz, 

Kleine, kurze, rhombische oder sechsseitige, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Durch kochendes Wasser erleiden diese Zersetzung unter Entwicklung eines chinonartigen Geruchs und Bildung einer kaffebraunen Flüssigkeit.

Anhangsweise möchte ich hier noch einige Versuche erwähnen, die ich angestellt habe, um die drei nunmehr bekannten Trimethylphenolammoniumbasen noch höher zu methyliren. Mit dem Trimethylnitrophenolammonium ist mir dieses nicht gelungen, wohl aber mit dem in meiner vorigen Mittheilung beschriebenen, Ortho- und Paratrimethylphenolammonium. Werden die mit etwas Kalilauge versetzten, methylalkoholischen Lösungen der letztern Basen längere Zeit in der Kälte mit Jodmethyl in Berührung gelassen, so nehmen sie von diesem ein Molekül auf, unter Bildung entsprechender Trimethylanisolammoniumjodide, die sich nach und nach in Krystallen abscheiden. Ich habe mich ferner überzeugt, dass dieselben Jodide auch erhalten werden, wenn man anstatt der Trimethylphenolammoniumbasen die damit isomeren Dimethylamidoanisole der Einwirkung von Jodmethyl aussetzt. Folgende Gleichungen versinnlichen beide Bildungsweisen:





Zur Charakterisirung dieser Jodide und einiger anderen, daraus von mir dargestellten Trimethylanisolammoniumverbindungen mögen die nachstehenden, kurzen Angaben genügen:

Orthotrimethylanisolammoniumverbindungen.

Jodid, $CH_3O \cdots C_6H_4 \cdots N(CH_3)_3J$.

Es krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die von Wasser und Alkohol beim Kochen leicht, in der Kälte aber schwer aufgenommen werden.

Platindoppelsalz, $CH_3O \cdots (C_6H_4 \cdots N(CH_3)_3Cl)_2, PtCl_4$.

Es bildet zarte, gelbe, glänzende Blättchen, oder, beim langsamen Krystallisiren, sechsseitige Täfelchen, die namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Hydrat, $CH_3O \cdots C_6H_4 \cdots N(CH_3)OH$ (?)

Durch Behandlung der Jodverbindung mit Silberoxyd erhält man es als eine stark alkalische, begierig Kohlensäure anziehende, zerfliessliche Masse, welche sich nach und nach schon in dem Wasserbade, rascher aber in höherer Temperatur, in Orthodimethylamidoanisol und, wie es scheint, Methylalkohol spaltet.

Paratrimethylanisolammoniumverbindungen.

Jodid, $CH_3O \cdots C_6H_4 \cdots N(CH_3)_3J$.

Vier- oder sechsseitige Tafeln oder Blättchen.

Platindoppelsalz, $CH_3O \cdots (C_6H_4 \cdots N(CH_3)_3Cl)_2, PtCl_4$.

Kleine, gelbe, sechsseitige Prismen.

Gegen Lösungsmittel verhalten sich diese beiden Salze, wie die entsprechenden Orthoverbindungen.

Hydrat, $CH_3O \cdots C_6H_4 \cdots N(CH_3)_3.OH$. (?)

Ganz ähnlich dem Orthohydrat. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Paradimethylamidoanisol und Methylalkohol.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Trimethylanisolammoniumverbindungen genau übereinstimmen mit den gewöhnlichen Ammoniumverbindungen, weshalb ich eine eingehendere Untersuchung derselben *nicht für nöthig erachte*.

167. K. Birnbaum und C. Wittich: Ueber das Verhalten der wasserfreien alkalischen Erden gegen Schwefligsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die Versuche, welche einer von uns in Gemeinschaft mit M. Mahn [1]) anstellte über das Verhalten des wasserfreien Kalks gegen Kohlensäureanhydrid, suchten wir die Frage zu beantworten, ob wasserfreie alkalische Erden im Stande sind, wasserfreies Schwefeldioxyd aufzunehmen und ob sich dabei constante Verbindungen, namentlich neutrale Sulfite, bilden. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Aus einer gesättigten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure wurde durch schwaches Erwärmen Schwefeldioxyd entwickelt. Dieses Gas wurde in sehr langsamem Strome durch ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure und durch Glasröhren geleitet, welche Glasstückchen enthielten, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt waren. So, sorgfältig getrocknet, wurde das Gas in kleine Kölbchen eingeführt, deren Hälse oben geschlossen waren, seitlich aber zwei angeschmolzene Röhren trugen zum Einleiten und Fortführen des Gasstromes. Um die atmosphärische Luft und ihre Feuchtigkeit möglichst abzuhalten, wurde die wasserfreie schweflige Säure aus den Kölbchen wieder durch ein Glasrohr geleitet, welches mit Schwefelsäure benetzte Glassplitter enthielt, die Ableitungsröhre aber schliesslich mit Quecksilber so abgesperrt, dass das Gas hier keinen Druck zu überwinden hatte. Sämmtliche im Folgenden geschilderten Versuche wurden bei gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen. In den erwähnten Glaskölbchen, deren Gewicht bekannt war, wurden abgewogene Mengen von den wasserfreien Oxyden auf bestimmte Temperaturen im Wasserbade, Paraffinbade, in einem Bade von geschmolzenem Zinn (230° C.), in einem solchen von einer Legirung von Zinn und Blei (290° C.), von reinem Blei (326.2° C.) und von Zink (415.3° C.) erhitzt, während der Gasstrom hindurchtrat. Von Zeit zu Zeit wurde der Versuch unterbrochen, in einem Strome von trockner schwefliger Säure liessen wir die Kölbchen erkalten und bestimmten ihr Gewicht, nachdem dieses Gas durch trockne Luft ersetzt war. Die Erwärmung in dem Strome von Schwefeldioxyd wurde fortgesetzt, bis ein constantes Gewicht erzielt war und dann wurde durch qualitative und quantitative Analyse des Kölbcheninhaltes festgestellt, ob ein Sulfit entstanden war und welche Zusammensetzung dasselbe besass.

Ausführlicher wird über die Versuche an anderer Stelle berichtet werden, hier sollen nur in kurzen Worten die Hauptresultate mitgetheilt werden.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1547.

Reiner wasserfreier Baryt (dargestellt durch heftiges Glühen von Bariumhyperoxyd in einem kohlensäurefreien Luftstrom) beginnt unter den geschilderten Verhältnissen bei 200° C. Schwefeldioxyd zu absorbiren, schneller ist die Aufnahme des Gases bei etwas höherer Temperatur. Im Zinnbade (230° C.) wurde Baryt durch Schwefligsäureanhydrid bei etwa vierwöchiger Einwirkung vollständig gesättigt. Das entstandene Produkt löste sich in Salzsäure vollständig auf, enthielt keine Spur von Sulfat oder Schwefelmetalle. Die erhaltene Verbindung enthielt 29.36 pCt. SO_2 (berechnet für $BaSO_3$ 29.49 pCt.).

Strontian (dargestellt durch zuerst mässiges, später heftiges Glühen von Strontiumnitrat im Strome von kohlensäurefreier Luft) absorbirt das Schwefeldioxyd weniger energisch, als Baryt. Erst bei 230° C. war eine Einwirkung zu bemerken, die Absorption wurde aber erst in einem Bade der oben erwähnten bei 290° C. schmelzenden Legirung von Zinn und Blei einigermassen bedeutend. Auch bei dieser Temperatur trat ein constantes Gewicht erst ein, nachdem die Einwirkung der Substanzen aufeinander sechs Wochen gedauert hatte. Das Produkt des Processes war neutrales Strontiumsulfit, es enthielt 38.18 pCt. SO_2 (berechnet für $SrSO_3$ 38.14 pCt. [1])

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kalk bildete den Gegenstand einer sehr eingehenden Untersuchung, welche F. Schott [1]) im Laboratorium von F. Knapp ausführte. Schott stellte fest, dass wasserfreier Kalk und wasserfreie schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander einwirken, dass aber Kalk bei einer Temperatur, welche „höher als die des siedenden Wassers, aber noch unterhalb der Glühhitze“ liegt, wasserfreie schweflige Säure aufnimmt unter Bildung eines Sulfites. Bei Rothgluth absorbirt der Kalk Schwefeldioxyd unter gleichzeitiger Zersetzung des entstehenden Sulfites. Zur Ergänzung dieser Beobachtungen von Schott stellten wir die Temperatur genauer fest, bei der die Absorption von Schwefeldioxyd durch Kalk eintritt und untersuchten die Zusammensetzung des entstandenen Produktes. Kalk absorbirt wasserfreie schweflige Säure nicht unterhalb der Temperatur von 400°; erst als bei dem oben geschilderten Verfahren das mit Kalk beschickte Kölbchen sich im Bade von geschmolzenem Zink befand, war rasche Absorption des Gases zu beobachten. Schon nach zwei bis drei Tagen (60 Stunden) trat hier constantes Gewicht ein. Das Produkt enthielt keine Spur von Schwefelsäure oder Schwefelmetall, es lag ein reines Sulfit vor. Dasselbe war aber nicht neutrales Calciumsulfit, sondern enthielt auf 6 Moleküle Kalk 5 Moleküle Schwefeldioxyd. Bei sehr häufiger Wiederholung des Versuches kamen wir stets genau zu derselben Verbindung. Das basische Sulfit $Ca_6S_5O_{16}$ soll enthalten 48.78 pCt. SO_2, gefunden wurden 48.78 pCt.

[1]) Dingl. polyt. J. 202, 52.

Eine weitere Steigerung der Temperatur vermehrte die Absorption der wasserfreien schwefligen Säure durch Kalk nicht. Unter Benutzung eines Lufthermometers, an welchem die Temperaturen der beginnenden Rothgluth und des schmelzenden Zinks markirt waren, erhitzten wir den Kalk im Luftbade auf eine zwischen den beiden Wärmegraden liegende, etwa 500° C. betragende Temperatur. Bei dieser Erhitzung absorbirte der Kalk die wasserfreie, schwefligе Säure sehr energisch, aber das Produkt zerfiel dabei nach der von Rammelsberg [1]) angegebenen und später von F. Schott für niedere Glühtemperatur bestätigten Gleichung in Sulfat und Schwefelmetall.

Magnesia absorbirt wasserfreie, schwefligе Säure erst bei der Temperatur des schmelzenden Bleies (326° C.), die Aufnahme des Gases ist aber eine so ungemein langsame, dass erst nach dreimonatlicher Einwirkung der Substanzen aufeinander ein constantes Gewicht erzielt wurde. Die Magnesia war jedoch dabei vollständig in neutrales Sulfat verwandelt. Bei den wiederholten Wägungen musste stets die schweflige Säure in dem Kölbchen durch trockne Luft ersetzt werden und deren Sauerstoff hat offenbar an der Reaktion Theil genommen. Die Temperatur des Zinkbades reicht schon aus, um neutrales Magnesiumsulfit zu zersetzen, eine Steigerung der Temperatur bei dem Versuche erschien demnach unthunlich. Die Temperatur der Bildung eines Sulfites aus Magnesia und Schwefeldioxyd liegt also der Zersetzungstemperatur des Sulfites so nahe, dass es nicht gelingt, diese beiden Bestandtheile zu einer constanten Verbindung zu vereinigen.

Es ist nicht ohne Interesse zu erkennen, dass bei dem Verhalten der wasserfreien, alkalischen Erden gegen Schwefeldioxyd die verschieden starke chemische Energie der Oxyde in derselben Weise hervortritt, wie sie sonst vielfach beobachtet ist.

Karlsruhe, im März 1880.

---

168. A. Michaelis u. Cl. Panek: Ueber die Homologen des Phosphenylchlorids und die Wirkungsweise des Chloraluminiums.

[Mittheilung aus d. chemischen Laboratorium d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung [2]) hat der eine von uns angegeben, dass durch Erhitzen eines Gemisches von Phosphorchlorür und Benzol mit Chloraluminium Phosphenylchlorid und auf analoge Weise aus Toluol und Phosphorchlorür ein Homologes des Phosphenylchlorids erhalten wird. Bei dem weiteren Studium dieser Reaktion sind wir

[1]) Pogg. Ann. 67, 249.
[2]) Diese Berichte XII, 1009.

zu Resultaten gelangt, welche uns bezüglich der Wirkungsweise des Chloraluminiums nicht ohne Interesse zu sein scheinen. Die früher beschriebene Verbindung, $C_7 H_7 PCl_2$, ist, wie sich unten zeigen wird, wahrscheinlich ein Tolylphosphorchlorür und wir wollen es vorläufig als ein solches bezeichnen.

Die Ausbeute an Tolylphosphorchlorür ist zunächst ausserordentlich von dem Verhältnisse abhängig, in welchem man das Toluol, Phosphorchlorür und Chloraluminium anwendet.

So wurde erhalten [1]) aus:

300 g	$C_7 H_8$,	300 g	PCl_3,	50 g	$AlCl_3$	30 g $C_7 H_7 PCl_2$
500 g	-	300 g	-	50 g	-	keine Ausbeute
150 g	-	200 g	-	50 g	-	34 g $C_7 H_7 PCl_2$
150 g	-	200 g	-	30 g	-	45 g -
150 g	-	200 g	-	20 g	-	fast keine Ausbeute.

Es war also das Verhältniss 150 g Toluol, 200 g Phosphorchlorür und 30 g Chloraluminium das günstigste. Dabei bildeten sich stets zwei Schichten, eine obere, leicht bewegliche und eine untere, dickere, welche auch mit zugesetztem überschüssigem Toluol nicht mischbar war. Das Tolylphosphorchlorür ist immer in der oberen Schicht enthalten. Als wir nun den Versuch mit denselben Mengen der genannten Substanzen, unter Benutzung frisch dargestellten Phosphorchlorürs wiederholten, bildeten sich zu unserem Erstaunen die beiden Schichten nicht und der Kolbeninhalt war auch mit zugesetzem Toluol völlig mischbar. Für sich destillirt, ergab er nichts höher Siedendes und der Rückstand verkohlte bei starkem Erhitzen völlig durch das zurückgehaltene Chloraluminium. Wir beobachteten nun, dass ein Theil des mit Toluol versetzten Kolbeninhaltes beim Stehen an der Luft sich trübte und nach kurzer Zeit in zwei Flüssigkeitsschichten sonderte. Es musste dies von der Feuchtigkeit der Luft herrühren, denn in verschlossenen Gefässen trat diese Sonderung nicht ein. Der direkte Versuch ergab auch, dass auf Zusatz von wenig Wasser sogleich die Schichtbildung eintrat. Es wurde nun der gesammte Kolbeninhalt bei einer neuen Darstellung mit überschüssigem Toluol und dann mit etwa 1 ccm Wasser versetzt. Nach dem Kochen wurde die obere Schicht abgehoben und destillirt, es resultirten gegen 56 g Tolylphosphorchlorür. Eine bessere Ausbeute wird noch erhalten, wenn man die obere Flüssigkeitsschicht in einem lose verschlossenen Gefässe zwölf Stunden lang stehen lässt und die völlig klar gewordene Flüssigkeit von etwas noch ausgeschiedenem, öligem Liquidum trennt. Es ist also zur Isolirung des Tolylphosphorchlorürs eine geringe Menge Wasser nothwendig. Das zuerst von uns angewandte Phosphorchlorür war schon vor länge-

[1]) Die Mischungen wurden stets 80 bis 86 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt.

rer Zeit dargestellt und enthielt deswegen wahrscheinlich etwas phosphorige Säure, welche die Sonderung der beiden Schichten veranlasste.

Die untere, dicke Flüssigkeit enthält sämmtliches Chloraluminium und noch viel Toluol und Phosphorchlorür, welche sich durch Destillation bis 130° grösstentheils entfernen lassen. Der dicke Rückstand raucht an der Luft und erstarrt mit wenig Wasser krystallinisch, mit mehr Wasser zersetzt er sich unter heftiger Reaktion und unter Abscheidung eines zähen Harzes, während alles Chloraluminium in Lösung geht. Erst nach mannigfachen Versuchen ist es uns gelungen, das Harz als im Wesentlichen aus tolylphosphoriger Säure, $C_7 H_7 PO_2 H_2$, bestehend zu erkennen und in schön krystallisirtem Zustande daraus abzuscheiden. Der Rest ist ein Harz, welches die ganze Masse zähe macht. In der ursprünglichen, dicken Flüssigkeit (aus welcher alles freie Tolylphosphorchlorür durch Ausschütteln mit Toluol entfernt war) musste also eine Doppelverbindung von Tolylphosphorchlorür und Chloraluminium enthalten gewesen sein. Auch hier wirkt also das Chloraluminium in der Weise, dass es sich mit einem Theile der entstehenden Verbindung vereinigt. Einige Chemiker haben bei der Einwirkung von anorganischen Chloriden auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium nur harzartige Substanzen erhalten, vielleicht wirft die vorliegende Untersuchung Licht darüber, wie sich auch aus diesen bestimmte, chemische Individuen isoliren lassen.

Das Tolylphosphorchlorür wird in der angegebenen Weise leicht in grosser Menge gewonnen. Es ist aber durch fraktionirte Destillation nicht völlig von einem gleichzeitig gebildeten, hochsiedenden Kohlenwasserstoff zu trennen. Zur Reinigung wird es in einer Kältemischung stark abgekühlt; das Tolylphosphorchlorür erstarrt und lässt sich durch wiederholtes Abgiessen, Schmelzen und Wiedererstarren völlig rein erhalten. Es bildet so eine farblose Krystallmasse, aus mitunter sehr langen Nadeln bestehend, die erst bei + 20° schmilzt und bei 245° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich heftig und bildet tolylphosphorige Säure, $C_7 H_7 PO_2 H_2$, die aus Alkohol in grossen, wie es scheint monoklinen Tafeln krystallisirt und bei 104° schmilzt. Die Tolylphosphinsäure krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 188°. Mit Chlor vereinigt sich das Tolylphosphorchlorür zu Tetrachlorid, $C_7 H_7 PCl_4$, welches, im zugeschmolzenem Rohre auf 200° erhitzt, sich in ein zweifach gechlortes Toluol, Phosphorchlorür, Tolylphosphorchlorür und Salzsäure spaltet:

$$2\ C_7 H_7 PCl_4 = C_7 H_6 Cl_2 + C_7 H_7 PCl_2 + PCl_3 + 2\ HCl.$$

Es wirkten also auf ein Molekül Tolylphosphorchlorür zwei Moleküle Chlor ein. Das zweifach gechlorte Toluol war für die Constitution des Tolylphosphorchlorürs wichtig. Zur Untersuchung wurde es durch Wasser und Ammoniak von dem gleichzeitig gebildeten

Tolylphosphorchlorür getrennt und dann mit Chromsäuremischung oxydirt. Es resultirte Monochlorbenzoësäure, so dass also das zweifach gechlorte Toluol Monochlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl\cdots CH_2Cl$, gewesen sein musste. Dadurch ist die Constitution des Tolylphosphorchlorürs noch nicht mit Sicherheit entschieden, denn sowohl ein Benzylphosphorchlorür als auch ein Tolylphosphorchlorür können diese Verbindung geben:

$$C_6H_5CH_2PCl_2 + Cl_4 = C_6H_4ClCH_2Cl + PCl_3 + HCl.$$

$$C_6H_4\begin{cases}PCl_2\\CH_3\end{cases} + Cl_4 = C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_2Cl\end{cases} + PCl_3 + HCl.$$

Da jedoch die Reaktion erst gegen 200° eintritt, so erscheint es wahrscheinlicher, dass das Chlor auf den Methylrest eingewirkt hat, also ein wahres Tolylphosphorchlorür vorliegt. Völlige Sicherheit darüber wird erst die Oxydation der Tolylphosphinsäure und der Vergleich des Chlorürs mit dem aus Quecksilberditolyl und Phosphorchlorür erhaltenen geben.

Analog wie das Tolylphosphorchlorür, haben wir auch ein Xylylphosphorchlorür, $C_8H_9PCl_2$, und daraus die Säuren $C_8H_9PO_2H_2$ und $C_8H_9PO_3H_2$ erhalten. Es bietet also jetzt die Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids keine Schwierigkeit mehr. Mit Untersuchung der zahlreichen Derivate sind wir beschäftigt.

Karlsruhe, im März 1880.

---

169. A. Michaelis und B. Landmann: Ueber die Constitution der selenigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

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

Bekanntlich wird die schweflige Säure vielfach als Wasserstoffsulfosäure $H.SO_2OH$ aufgefasst und zwar hauptsächlich auf Grund der Strecker'schen Reaktion, d. h. darauf, dass die schwefligsauren Salze mit Jodalkylen Sulfosäuren bilden. Es erschien uns nicht uninteressant zu untersuchen, ob auch der selenigen Säure eine ähnliche Constitution zukomme, da Schwefel und Selen in ihren Verbindungen so grosse Aehnlichkeit zeigen. Selenigsaures Kalium wirkt auf Jodäthyl bei mässig erhöhter Temperatur gar nicht ein, bei stärkerem Erhitzen bildet sich freies Selen, Jodkalium und Alkohol, ebenso entsteht aus Benzylchlorid und selenigsaurem Kalium bei höherer Temperatur im Wesentlichen Selen, Chlorkalium, Bittermandelöl und etwas Benzoësäure. Die selenige Säure zerfällt also und der Sauer-

stoff derselben wirkt oxydirend. Es lassen sich ferner aus Derivaten der schwefligen Säure die beiden isomeren Aether $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ und $C_2H_5SO_2OC_2H_5$ erhalten und zwar ersterer aus Natriumalkoholat (oder Alkohol) und Thionylchlorür, letzterer aus schwefligsaurem Silber und Jodäthyl. Die entsprechenden Selenverbindungen geben in gleicher Weise behandelt, dagegen völlig identische Aether, die beide, mit Wasser zersetzt, selenige Säure liefern, also die Constitution $SeO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ besitzen. Die selenige Säure verhält sich also als eine wahre Dihydroxylsäure, $SeO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, und völlig verschieden von der schwefligen Säure.

Auch das Aethoxylchlorid, $SeO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$, haben wir dargestellt. Es entsteht leicht durch Einwirkung von Alkohol auf Selenylchlorid und lässt sich leicht rein erhalten, im Gegensatz zu dem von Wagner und dem Einen von uns erhaltenen Aethoxylthionylchlorür, dem es seiner Constitution nach völlig entspricht. Die Einzelnheiten der Untersuchung, die bereits abgeschlossen ist, werden wir an einer anderen Stelle mittheilen.

Karlsruhe, im März 1880.

---

170. V. Wartha: Beiträge zur Untersuchung des Weines.

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ueber den Nachweis von Rosanilinverbindungen im Rothweine.

Es mag vielleicht überflüssig erscheinen, an dieser Stelle über die Ermittlung von Rosanilinverbindungen, die zur Weinfälschung verwendet werden, zu berichten, da doch bereits seit langer Zeit eine ganze Reihe von Methoden in Vorschlag gebracht worden sind, um selbst ganz geringe Mengen von Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen im Weine nachzuweisen. Nichtsdestoweniger halte ich die Sache für wichtig genug, nochmals darauf zurückzukommen, da es auch in neuester Zeit öfter vorgekommen ist, dass in streitigen Fällen gewisse Weine, als vollständig fuchsinfrei gefunden, von andern Experten aber als mit demselben gefärbt erklärt worden sind. Ich selbst habe ein Gutachten eines nicht ganz unbekannten Chemikers in Händen gehabt, worin unter Angabe der angewendeten Methode eine grosse Sendung von Rothwein als durchaus mit Fuchsin gefärbt erklärt wurde. Der betreffende Chemiker hat, nach seiner eigenen Angabe, den zu untersuchenden Rothwein mit ganz ungenügenden Quantitäten von

Bleiessig gefällt, das rothgefärbte Filtrat mit Amylalkohol geschüttelt und aus der Rothfärbung desselben auf den Fuchsingehalt des Weines geschlossen. Auf Rekurs des betreffenden Weinhändlers wurde derselbe Wein aus denselben Fässern von einem andern Experten geprüft und fand derselbe, unter Anwendung der bekannten Aetherprobe, den fraglichen Wein vollkommen fuchsinfrei. Ich glaube, die Anführung dieses einen Falles genüge, um die Wichtigkeit einer genauen und gewissenhaften Untersuchung um so mehr zu rechtfertigen, da es nicht selten in gerichtlichen Fällen vorkommt, selbst Spuren jener Farbstoffe nachweisen zu müssen, die vielleicht durch Anwendung von unreinen Gebinden oder durch Verschnitt in den zu untersuchenden Wein hineingelangten. Für ebenso wichtig halte ich auch die Art und Weise der Probenahme, besonders in solchen Fällen, wo aus einer Reihe von Fässern vermittelst ein und desselben Hebers kleine, oft nur 200—300 ccm betragende Quantitäten zur Untersuchung entnommen werden. Es kann dann der Fall eintreten, dass durch den Heber selbst, vermittelst welchem man eine Probe stark fuchsinhaltigen Weines aufgesaugt hat, geringe Quantitäten von Fuchsin in der Weise in vollständig reinen Wein gelangen können, dass die Probe des reinen Weines mit dem ungespülten Heber aufgesaugt und in das Probefläschchen eingefüllt wurde. Direkte Versuche haben mich von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt.

In allen Fällen, wo es sich um den gerichtlichen Nachweis der obgenannten Verbindungen im Weine handelt, sind folgende drei Proben der Reihe nach anzuwenden, und zwar:

a) die Magnesiaprobe. Man versetzt ungefähr 20 ccm Wein in einem geräumigen Probirrohre mit überschüssiger, gebrannter Magnesia und setzt, nach tüchtigem Durchschütteln, etwa 1 ccm einer Mischung von gleichen Theilen farblosen Amylalkohols und Aethers hinzu, schüttelt durcheinander und lässt das Gemenge einige Zeit ruhig stehen. Schon 1 mg Fuchsin in 1 l Wein giebt sich durch rosenrothe Färbung der obenaufschwimmenden Schicht zu erkennen. Bei stark gefärbten, südlichen Weinen werden schwache Reaktionen oft durch eine gelbliche bis hellbräunliche Farbe der oberen Schicht verdeckt. Unter allen Umständen geht man nun zur zweiten Probe über:

b) die Bleiessigprobe. 20 ccm Wein werden mit 10 ccm Bleiessig von officineller Concentration versetzt, und die Mischung nach tüchtigem Durchschütteln in ein vollkommen trockenes Probirrohr filtrirt. Sind auch nur einigermassen grössere Quantitäten von Fuchsin vorhanden, so verräth sich dasselbe durch die mehr oder weniger rosenrothe Färbung des Filtrats. Ist aber dasselbe auch scheinbar vollkommen farblos oder schwach gelblich gefärbt, so können dennoch kleine Quantitäten von Fuchsin oder Violett vorhanden sein, da deren

geringe Farbennuancen durch den oft vorherrschenden gelblichen Stich des Filtrats complementirt werden. In jedem Falle setzt man etwa 1 ccm der oberwähnten Amylalkoholäthermischung hinzu, schüttelt und lässt einige Zeit ruhig stehen. Gegen einen weissen Hintergrund gehalten, lassen sich in der obenaufschwimmenden Schicht ganz minimale Quantitäten von Fuchsin nachweisen. Man geht nun zur dritten und zwar

c) zur Aetherprobe über. Zeigte der zu untersuchende Wein mit Probe a. und b. schon starke Reaktionen, so hat man nicht nöthig, durch Verdampfen denselben zu concentriren. Waren die Reaktionen aber schwach, so verdampft man den zu untersuchenden Wein, etwa 150—200 ccm, in einer, vorsichtshalber schwach geglühten Silberschale, auf $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{5}$ seines ursprünglichen Volumens ein, und zwar möglichst rasch über offener Flamme, füllt den Rest noch warm in einen mit Glasstöpsel versehenen Glascylinder, den man vorher mit concentrirter Salpetersäure ausgewaschen und mit reinem Wasser gespült hat, versetzt mit reinem, überschüssigem Ammoniak, giesst 30—40 ccm reinen Aether darauf, verschliesst den Cylinder und schüttelt vorsichtig, um Emulsionbildung zu vermeiden. Die klare Aetherschicht wird nun durch ein reines trockenes Filter in ein vollständig reines, mit glasirtem Rande versehenes Porzellanschälchen filtrirt. Hierauf setzt man 1 bis 2 Fäden reiner, vorher gewaschener und nachher wieder getrockneter Stickwolle von ungefähr 3 bis 4 cm Länge hinzu, und lässt nun den vollständig farblosen Aether an einem warmen Orte verdampfen. Waren auch nur einigermassen grössere Quantitäten von Rosanilin zugegen, so färbt sich die Wolle bald roth; ebenso merkt man in diesem Falle die Rothfärbung an den Rändern des Filters und der verdampfenden Flüssigkeit in der Schale. Sind ganz kleine Quantitäten bis zu Bruchtheilen eines mg in 1 l Wein enthalten, so färbt sich bloss die Wolle rosenroth bis schwach rosa. In jedem Falle wird der eine Faden zur späteren etwaigen Nachprüfung in einem Röhrchen oder Fläschchen aufbewahrt, der andere Faden aber in zwei Theile zerschnitten, wovon der eine mit starker Salzsäure und der andere mit starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet wird. In beiden Fällen muss die rothe Farbe verschwinden, um einer gelblichen Platz zu machen. War Anilinviolett vorhanden, so findet dieser Uebergang unter gleichzeitigem Auftreten einer grünen Farbe statt. Wird reiner Wein auf gleiche Weise behandelt und möge derselbe noch so tief gefärbt sein, so bleiben die Wollfäden vollständig weiss und nur der geringe Verdampfungerückstand zeigt eine schwach gelbliche Färbung und schwachen, caramelartigen Geruch.

Ueberhaupt kann man bei Ausführung dieser Probe nicht vorsichtig genug sein, da, wie schon Gautier darauf aufmerksam machte, sich leicht Spuren der erwähnten Farbstoffe der Untersuchung ent-

ziehen, besonders wenn man den eingedampften Wein erst nach dem Erkalten mit Ammoniak und Aether behandelt. Ebenso wichtig ist es, von Zeit zu Zeit Controlproben zu machen und besonders das zu verwendende Ammoniak gründlich zu prüfen, da demselben manchmal Spuren von organischen Farbstoffen beigemengt sind, besonders, wenn dasselbe aus Gaswasser bereitet wurde.

Was schliesslich die quantitative Bestimmung der hier angeführten Farbstoffe betrifft, so habe ich mich zunächst bemüht, die Grenzen festzustellen, innerhalb welchen minimale Quantitäten von Fuchsin und Grenadin, welches letztere häufig seiner Löslichkeit und seiner eigenthümlichen Weinfarbe wegen zur Fälschung benutzt wird, noch mit Bestimmtheit aufgefunden werden können. Ich stellte mir Lösungen dar, die von 0.001 g salzsaurem Rosanilin bis 0.00001 g desselben Salzes in 1 l enthielten. Wurden von diesen Lösungen je 200 ccm in einer Silberschaale, so wie ich dies bei der Aetherprobe angegeben, bis auf $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ des Volumens rasch verdampft, die Lösung noch warm mit Ammoniak und Aether behandelt, hierauf zu dem letztern ein etwa 4 cm langer Wollfaden hinzugefügt, so wurde derselbe während des Verdampfen des Aethers schwach, aber noch entschieden rosenroth gefärbt. Es folgt aus diesem Versuche, dass in einem Rothwein, der in 1 l nur $\frac{1}{100}$ mg Fuchsin enthält, dasselbe in 200 ccm des Weines mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden kann. Selbstverständlich kann man noch kleinere Mengen dieser Rosanilinverbindung nachweisen, indem man einen ganzen Liter dieses Weines bis auf ein kleines Volumen verdampft, und den Rest der Aetherprobe unterwirft.

Was das Färbevermögen und die Nachweisbarkeit des Grenadins betrifft, so habe ich mich überzeugt, dass dieselben ungefähr zehnfach geringer sind, als die des Fuchsins.

II. Ueber den Nachweis und Bestimmung der schwefligen Säure im Weine.

Es wird wohl mit keinem Conservirungsmittel in so grossartigem Masse Missbrauch getrieben, als dies mit der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft der Fall ist. Trotzdem man eigentlich diese Verbindung nur zur Reinigung der im Innern vom Schimmel befallenen Weinfässer benützen sollte, und nach Anwendung dieses Mittels durch sorgfältiges, wiederholtes Spülen mit reinem Wasser die schweflige Säure wieder vollständig zu entfernen wäre, so benützt man nichtsdestoweniger dieselbe Verbindung nicht nur zum Schwefeln jener halbvollen Fässer, die den zum Auffüllen des übrigen Kellervorrathes nöthigen Wein enthalten, sondern man zieht auch den Jungwein direkt in derartig vorgerichtete Fässer ab, in deren Innern vorher einige Stangen Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt wurden; ja, man

versteigt sich manchenorts so weit, dass man die schweflige Säure zum vollständigen Bleichen der sogenannten Schillerweine benützt. Auch wenn der Wein auf Flaschen gezogen wird, pflegt man häufig Flasche für Flasche mit einem in das Innere derselben versenkten brennenden Schwefelhölzchen zu schwefeln. Es ist nun klar, dass durch die Anwendung dieses Mittels die falsche Flaschenreife viel früher erreicht werden kann, als die wirkliche, welche letztere nur nach langer Zeit, nach vollständig durchgeführter regelrechter Gährung eintritt. Ebenso selbstverständlich ist es, dass der Genuss eines solchen Getränkes, abgesehen vom Verluste des Aroma's und feinen Geschmacks, hartnäckige Kopfschmerzen und bei einigermassen schwächlichen Personen selbst asthmatische Erscheinungen verursachen kann, da die schweflige Säure, selbst in verdünntem Zustande, rasch vom Blute aufgenommen wird und die erwähnten Symptome verursacht.

Man hat der schwefligen Säure bis jetzt, auch vom gesundheitspolizeilichen Standpunkte aus, viel zu wenig Gewicht beigelegt, und ich glaube aus zwei Gründen: Erstens dachte man sich diese Verbindung viel zu wenig stabil und glaubte, dass dieselbe durch Aufnahme von Sauerstoff rasch in die bei solcher Verdünnung ungefährliche Schwefelsäure verwandelt würde und zweitens ahnte man gar nicht, welcher Verbreitung sich dieses beliebte Conservirungsmittel erfreut. Was die geringe Stabilität der schwefligen Säure betrifft, so ist dies eigentlich gar nicht der Fall, denn ich habe Weissweine untersucht, die schon 1852 auf Flaschen gezogen waren und jetzt noch immer bedenkliche Quantitäten von freier schwefliger Säure enthielten. In Fässern aufbewahrt, mag der geschwefelte Wein früher seinen Gehalt an schwefliger Säure verlieren, aber nach den bisherigen Erfahrungen bin ich geneigt zu glauben, dass auch dies seine geraume Zeit benöthigen wird. Ich habe Weissweine aus den renommirtesten Kellereien und aus den verschiedensten Jahrgängen auf schweflige Säure untersucht und diese Verbindung von Spuren an bis zu 50 ccm in 1 l des betreffenden Weines gefunden. Bei einer Cognac-Destillationsprobe von ungefähr 20 l Wein waren die zuerst übergegangenen Antheile des Destillates so reich an schwefliger Säure, dass sie den erstickenden Geruch dieser Verbindung in ganz hohem Grade zeigten. Man sollte meinen, dass die schweflige Säure, ihrer bleichenden Eigenschaften wegen, zum Schwefeln von Rothwein nicht verwendet wird, und trotzdem ist dies ziemlich häufig der Fall. So versicherte mich ein renommirter Weingrossbändler, dass man in Frankreich die Bordeauxweine in stark geschwefelte Fässer abzieht, wodurch die Weine rasch spiegelrein werden; die eigenthümliche, bräunlichrothe Farbe der Bordeauxweine mag vielleicht diesem Umstande zuzuschreiben sein. Am sichersten und schnellsten überzeugt man sich von der Gegenwart und ungefähren Menge der schwefligen Säure im Weine

auf folgende Weise: etwa 50 ccm des zu untersuchenden Weines werden in einem Destillirkölbchen, dessen seitlich angeschmolzenes Abflussröhrchen in ein mit feuchtem Filtrirpapier gekühltes Probirrohr hineinragt, so lange vorsichtig im gelinden Sieden erhalten, bis etwa 2 ccm Destillat übergegangen sind. Man nimmt hierauf das Probirrohr ab und setzt zum Destillate einige Tropfen neutrale salpetersaure Silberlösung hinzu. Waren auch nur Spuren von schwefliger Säure vorhanden, so opalisirt die Flüssigkeit, oder es entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von schwefligsaurem Silber, im Falle bedeutendere Quantitäten dieser Säure vorhanden waren. Den Niederschlag vom Chlorsilber zu unterscheiden, hat man nur nöthig etwas Wasser und einige Tropfen Salpetersäure hinzuzusetzen, worauf derselbe sich vollständig löst. Das Destillat reducirt ferner mit Leichtigkeit salpetersaures Quecksilberoxydul und entfärbt Jodstärke und verdünnte Chamäleonlösnng. Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure verfährt man am besten so, dass man dieselbe aus einem bestimmten Quantum Wein in eine bekannte Jodlösung hineindestillirt und den Rest jodometrisch bestimmt.

---

171. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Vanillin in Rohzuckern [1]).

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Es ist eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass manche Sorten Rohzucker einen ausgesprochenen Geruch und Geschmack nach Vanille besitzen; häufig zeigt sich auch dasselbe Aroma in ganz unverkennbarer Weise schon an gut filtrirten Dicksäften. Da einige Vorversuche über die Natur des diesbezüglichen aromatischen Princips darauf deuteten, dass dasselbe mit dem der natürlichen Vanille identisch, oder doch nahe verwandt sei, wurde, von dieser Ansicht ausgehend, versucht, eine grössere Menge des Körpers darzustellen. Als Rohmaterial diente ein sehr heller, grobkörniger Zucker, der aus einer böhmischen Fabrik stammte und dem Geschmack und Geruch nach Vanille in so auffallendem Grade zeigte, dass dieses selbst die Aufmerksamkeit der bei der Schmelze der Raffinerie beschäftigten Arbeiter erregte.

Mengen dieses Zuckers von etwa 2 kg wurden in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Flasche in möglichst wenig Was-

---

[1]) Diese Arbeit erschien im Februarheft der „Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie“ und befand sich seit drei Wochen in den Händen der Redaktion dieser Zeitschrift, als Hr. Dr. Scheibler seine Arbeit über denselben Gegenstand zuerst in seiner „Neuen Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie“ publicirte.

ser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, hierauf mit einer ausreichenden Menge reinen Aethers versetzt und durch andauernde Bewegung mit diesem ausgeschüttelt; sodann wurde das Ganze in einen Scheidetrichter gebracht, die ätherische Schicht abgehoben, der grösste Theil des Aethers abdestillirt und der Rest an der Luft verdunsten gelassen. Es blieben hierbei einige ölige Tropfen zurück, die auch bei längerem Stehen nicht erstarrten, intensives Vanillaroma besassen und dasselbe auch an offener Luft Monate lang unverändert beibehielten. Erst nachdem die oben beschriebene, an sich höchst einfache Operation ungefähr 170 Mal wiederholt worden war, hatte ich von der öligen Flüssigkeit so viel gewonnen, dass eine weitere Verarbeitung thunlich schien. Hierzu wurde die ganze Menge derselben wieder in möglichst wenig Aether gelöst, was bis auf einen geringen harzigen Rückstand leicht erfolgte, sodann mit concentrirtem Natriumbisulfit versetzt und gut durchgeschüttelt; die entstandene Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die frei gewordene schweflige Säure durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt und die wieder erkaltete Flüssigkeit von Neuem mit Aether ausgezogen. Beim Abdunsten des Aethers wurden gelbliche Oeltropfen erhalten, die nach einiger Zeit erstarrten; doch waren die Krystalle von einer blassgelben Mutterlauge durchtränkt, von der sie nur schwierig, am besten noch durch wiederholtes Behandeln mit einer zur Lösung des Ganzen unzureichenden Menge Aether getrennt werden konnten; trotz grosser Sorgfalt war daher die Menge des schliesslich rein gewonnenen Körpers eine geringe.

Es muss erwähnt werden, dass es auch bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln auf die beschriebene Weise nicht immer gelingt, Krystalle darzustellen; gewisse Rohzucker enthalten schleimige oder gummöse Stoffe, die durch den Reinigungsprocess in dieser Form, nicht entfernt werden können und man erhält dann schliesslich eine zähe Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung bräunt; bei der geringen Quantität, die meist zur Verfügung steht, ist in einem solchen Falle alle weitere Mühe vergeblich.

Die wiederholt umkrystallisirte, reine Substanz, bildete kleine, rein weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, die vollkommen den Geruch und Geschmack der Vanille besassen; der Körper erwies sich löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther, schwerer löslich in Benzol und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, schmolz bei 80° C. und war bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Die Lösungen reagirten sauer, rötheten Lackmuspapier, zersetzten Carbonate schon in der Kälte und reducirten ammoniakalische Silberlösung bei schwachem Erwärmen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: C 63.28, H 5.58, während sich für Vanillin

berechnet: C 63.16, H 5.26; an der Identität beider Körper ist daher nach allem Gesagten nicht zu zweifeln.

Nachdem nun das Auftreten des Vanillins in Rohzuckern constatirt ist, drängt sich vor Allem die Frage auf, wie seine Entstehung und sein Vorkommen zu erklären sei, umsomehr, als dasselbe der erste Körper aus der Klasse der Benzolderivate ist, der als Begleiter des Zuckers aufgefunden wurde. Eine endgültige Antwort hierauf kann vorläufig nicht gegeben werden, da für keine der möglichen Bildungsweisen entscheidende Gründe sprechen; nur so viel ist sehr wahrscheinlich und auch durch die praktischen Erfahrungen bestätigt, dass in der Einwirkung des Kalkes (bei der Saftreinigung) das Agens zu suchen ist, welches das Vanillin erzeugt, oder vielleicht aus einer complicirteren Verbindung abspaltet.

Zieht man nun die einzelnen chemischen Bestandtheile der Rübe in Betracht, so liegen wohl kaum genügende Gründe vor, um irgend einem dieser eine specielle Mitwirkung bei dem besagten Vorgange zuzuschreiben; es bliebe daher noch zu bedenken, ob etwa jene Stoffe, die den eigentlichen Körper der Rübe, nämlich das Zellgewebe und die Intercellularsubstanz bilden, an der Entstehung des Vanillins Antheil nehmen. In dieser Beziehung war Hr. Stammer so gütig, mich auf eine höchst interessante und, wie es scheint, ganz der Vergessenheit anheimgefallene Mittheilung aufmerksam zu machen, die er in Dingl. Polyt. Journal 1860, 131 publicirt hat.

Es wurde damals, gelegentlich einer Reihe von Versuchen über Rübenconservirung, eine grössere Quantität frischen Rübenbreies, mit trockenem, fein gepulvertem Kalkhydrat in einer Maischmaschine gemischt und die grüne Masse, die häufig schon beim Mischen Vanillegeruch zeigte, auf Drahtsieben in einer Darre getrocknet. Man erhielt so ein feines, hellgelbes, wenig hygroskopisches Pulver von starkem Vanilleduft; mit warmem Wasser erfolgte, auch bei längerer Berührung, keinerlei Aufquellen, vielmehr bildete sich ein ziemlich heller, schwach aber deutlich alkalischer Saft, der obiges Aroma in noch verstärktem Grade besass. Beim Centrifugiren der aus diesem erhaltenen Füllmasse, konnte der sehr intensive Vanillegeruch im ganzen Lokale wahrgenommen werden; der gewonnene Zucker hatte einen ganz reinen, durchaus nicht an Rübe erinnernden Geschmack und ein so ausgeprägtes Vanillearoma, dass sich dasselbe auch bei Speisen, die mit diesem Zucker zubereitet worden waren, auf das Feinste und Angenehmste aussprach. Die Isolirung des aromatischen Körpers gelang damals trotz vielfacher Versuche nicht.

Hr. Stammer ist hiernach geneigt, die Bildung oder Abspaltung des Vanillins der Einwirkung des Kalkes auf einen der meist noch so wenig gekannten Bestandtheile des Rübenzellgewebes oder der Intercellularsubstanz zuzuschreiben, da einige dieser Körper im

Rübensafte löslich, andere aufquellbar sind, so wäre das Vorhandensein von Vanillin auch in jenen Fällen erklärlich, wo der Kalk nicht direkt mit dem Zellgewebe als solchen in Berührung kommt, wie dies z. B. bei der Macerations- und Diffusionsarbeit der Fall ist. Selbstverständlich muss es weiteren, genauen Untersuchungen vorbehalten bleiben, diese Ansicht, für die sehr Vieles spricht [1]), zu bestätigen oder zu widerlegen.

172. Otto Fischer: Ueber Diamidotriphenylmethan.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor einigen Monaten [2]) habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung gemacht über eine durch Einwirkung von Benzaldehyd auf salzsaures Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entstehende Base, die, ihrem Verhalten gemäss, als Diamidotriphenylmethan bezeichnet wurde.

Nach den Untersuchungen von Gerhardt und Laurent[3]) wirkt bekanntlich Bittermandelöl auf Anilin leicht in folgender Weise ein:

$$C_6H_5COH + NH_2C_6H_5 = H_2O + C_6H_5CH = NC_6H_5.$$

Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass die Wasserstoffatome der freien Amidogruppe des Anilins eine grössere Neigung besitzen mit dem Aldehydsauerstoff in Reaktion zu treten, als die des Benzolkernes.

Wie nun aus der Synthese des Diamidotriphenylmethans hervorgeht, wird jedoch schon durch blosse Anlagerung von Mineralsäuren an die Amidogruppe des Anilins deren Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber erschwert, so dass nun in ähnlicher Weise wie bei den tertiären, aromatischen Basen unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel die Aldehydgruppe mit dem Benzolkerne in Wechselwirkung tritt.

Die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand, der nach manchen Seiten hin nicht ohne Interesse sein dürfte, hat nicht nur zur Ausbildung einer ergiebigen Darstellungsweise des Diamidotriphenylmethans geführt, sondern mir auch die Ueberzeugung verschafft, dass die angedeutete Reaktion einer grossen Ausdehnung fähig ist, ja es hat den Anschein, dass alle die Methoden, die zu Condensationsprodukten tertiärer, aromatischer Basen geführt haben, fast ebenso leicht auch bei primären Basen anwendbar sind, wenn man letztere

[1]) So z. B. das Vorkommen von Vanillin in den alkalischen Laugen, die von der Behandlung des für die Zwecke der Papierfabrikation zerkleinerten Holzes herrühren.

[2]) Diese Berichte XII, 1693.

[3]) Liebig's Annal. 76, 302.

in Form von geeigneten Salzen verwendet. Es sind in dieser Richtung bereits eine Reihe von Versuchen im Gange, so z. B. die Einwirkung von Methylal oder Methylenjodid, von aromatischen Alkoholen, Oxyaldehyden und Säurechloriden auf Anilinsalze bei Gegenwart von Chlorzink.

Diamidotriphenylmethan. Bei meinen ersten Versuchen über die Einwirkung von Benzaldehyd auf salzsaures Anilin und Chlorzink, erhielt ich nur eine geringe Ausbeute an Diamidotriphenylmethan, indem fast die ganze Menge der angewandten Materialien in eine indifferente, harzig aussehende Masse übergegangen war, die sich in der Kälte in Säuren nicht löste. Bei näherer Untersuchung hat sich nun ergeben, dass gerade in dieser Masse die Hauptmenge der gesuchten Base enthalten ist. Wird nämlich eine Probe derselben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich sofort Benzaldehyd, die Substanz geht in Lösung und wenn die Aldehydentwicklung aufgehört hat, bleibt jetzt beim Erkalten die schwefelsaure Lösung klar und scheidet auf Zusatz von Ammoniak Diamidotriphenylmethan in weissen Flocken ab. Der Gedanke lag nahe, dass das Diamidotriphenylmethan in dieser Masse in Form der oben erwähnten Gerhardt-Laurent'schen Verbindung enthalten sei, indem bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf salzsaures Anilin zuerst Diamidotriphenylmethan entsteht, dieses letztere jedoch, weil weniger basisch wie Anilin, nun mit überschüssigem Benzaldehyd weiter in Reaktion tritt, wie folgende Formeln andeuten sollen:

I. $C_6H_5C\begin{cases}O\\H\end{cases} + 2C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\H\end{cases}$,

II. $C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\H\end{cases} + 2C_6H_5COH$

$$= 2H_2O + C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4N{=}CHC_6H_5\\C_6H_4N{=}CHC_6H_5\\H\end{cases}.$$

Letztere Verbindung würde dann in normaler Weise beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und schwefelsaures Diamidotriphenylmethan zerfallen.

Man könnte sich jedoch den Process auch in der Weise denken, dass zuerst der Gerhard-Laurent'sche Körper entsteht und dann Bittermandelöl auf diesen weiter einwirkt:

$$C_6H_5COH + 2(C_6H_5N{=}CH{-}C_6H_5)$$

$$= H_2O + C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4N{=}CHC_6H_5\\C_6H_4N{=}CHC_6H_5\\H\end{cases}.$$

Ich halte letztere Auffassung zwar nicht für ausgeschlossen; jedoch scheint mir dieselbe wenig wahrscheinlich zu sein, denn, während

die Condensation des Aldehyds mit salzsaurem Anilin bereits bei Wasserbadtemperatur vor sich geht, wirkt der Aldehyd auf die Gerhardt-Laurent'sche Verbindung bei Gegenwart von Chlorzink noch nicht bei 120° ein.

Ich habe die Verbindung des Diamidotriphenylmethans mit Benzaldehyd zwar bisher noch nicht analysirt, dieselbe krystallisirt nur schwierig und hält hartnäckig Zink zurück, dagegen habe ich mich leicht überzeugen können, dass die Aminbase sehr leicht auf Benzaldehyd weiter einwirkt. Lässt man 2 Moleküle des Aldehyds auf 1 Molekül Diamidotriphenylmethan bei 100° einwirken, so entweicht Wasser; die resultirende Masse löst sich nicht in kalten Säuren, sie zeigt in jeder Beziehung dieselben Eigenschaften, wie die direkt bei der Einwirkung des Aldehyds auf salzsaures Anilin erhaltene Verbindung. Ausserdem konnte ich constatiren, dass Letztere beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, fast genau soviel Benzaldehyd und Base liefert, als sich für den Zerfall der Verbindung berechnet.

Nach der Erkenntniss dieser Thatsachen ergab sich dann auch leicht eine bessere Methode zur Darstellung der Base. Wenn man nämlich auf 2 Moleküle salzsaures Anilin 1 Molekül Benzaldehyd nimmt, so muss ein Theil des Anilins der Reaktion entgehen. Wenn man dagegen nach folgender Vorschrift verfährt, ist die Ausbeute nicht nur sehr günstig und entstehen Nebenprodukte nur in untergeordneter Menge, sondern es lassen sich auch die nicht verbrauchten Materialien leicht wiedergewinnen.

Man reibt salzsaures Anilin (2 Moleküle) mit etwa der gleichen Menge Chlorzink sorgfältig zusammen, trägt dann nach und nach unter stetem Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade 3 Moleküle Benzaldehyd ein. Man erwärmt so einige Stunden auf dem Wasserbade, fügt dann etwas Wasser zu, besonders wenn die Masse zusammenballt und erhitzt schliesslich die nicht zu dicke, möglichst homogene Masse im Oelbade noch 15—20 Stunden auf 110—120°.

Man destillirt dann direkt mit verdünnter Schwefelsäure, bis kein Benzaldehyd mehr entweicht, versetzt mit starker Natronlauge im Ueberschusse, um die Base zu fällen und Chlorzink in Lösung zu bringen und destillirt abermals mit Wasserdampf, um etwa noch vorhandenes Anilin zu entfernen. Man erhält so leicht 80 pCt. der auf die Quantität des angewandten Anilins berechneten theoretischen Menge an rohem Diamidotriphenylmethan.

Zur Reinigung löst man dasselbe abermals in verdünnter Schwefelsäure und versetzt nun mit einer beträchtlichen Menge Wasser, filtrirt von dabei ausgeschiedenen, harzigen Produkten ab und fällt mit Ammoniak. Man erhält so farblose Flocken, die bei längerem Stehen allmählig hart und krystallinisch werden. Man trocknet auf dem Wasserbade sorgfältig und krystallisirt aus Benzol, mit dem das Di-

amidotriphenylmethan eine ziemlich schwerlösliche Verbindung eingeht. Der Benzolverbindung, welche in farblosen, glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten anschiesst, kommt die Formel $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$ zu. (Gef. C 85.02; H 6.8; Ber. C 85.2; H 6.8.)

Beim Erhitzen schmilzt sie bei etwa 106°, wobei jedoch bereits etwas Benzol entweicht; vollständig lässt sich letzteres durch Erhitzen auf 110°, oder durch Kochen mit Säuren austreiben. Die Benzolverbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin.

Die durch die Benzolverbindung gereinigte und zur Entfernung des Benzols längere Zeit auf 110° erhitzte, durchsichtige Masse krystallisirt man nun zweckmässig aus wasserfreiem Aether um. Man erhält daraus vollständig farblose, kugelige Aggregate des Diamidotriphenylmethans, welche constant bei 139° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$
C	82.9 pCt.	83.2 pCt.
H	6.6	6.5 -
N	10.3 -	10.2 - .

Die Base ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroïn. Ihr schwefelsaures Salz fällt aus, wenn man die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es ist in absolutem Alkohol schwer löslich, und wird aus warmen, verdünnten Alkohol in farblosen Nadeln erhalten.

Versetzt man die Lösung der Base in Mineralsäuren mit essigsaurem Natron, so wird die Base theilweise wieder gefällt.

Das Platinsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Es wurde aus alkoholischer Lösung mit Aether als fleischfarbige Flocken abgeschieden, die bei 100° getrocknet den richtigen Platingehalt gaben. (Gefunden Pt 28.5 pCt., berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 2HCl + PtCl_4$ Pt 28.7 pC.)

Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol erhält man, wie schon in der ersten Notiz erwähnt, ein Jodmethylat, welches identisch ist mit dem Jodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass die relative Stellung der Amidogruppen zum Methan bei den Condensationsprodukten primärer Basen dieselbe ist, wie bei denen der tertiären.

Um schliesslich auch den leisesten Zweifel, dass die Base wirklich ein Triphenylmethanderivat ist, zu beseitigen, wurde die Base nach der Vorschrift für die Umwandlung des Paraleukanilins (E. und O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 194, 270) in Triphenylmethan, ebenfalls in letzteren Kohlenwasserstoff umgewandelt. Das erhaltene Triphenylmethan wurde durch Schmelzpunkt, Umwandlung in Carbinol, sowie durch die Rosanilinprobe identificirt.

Das Diamidotriphenylmethan zeigt gegen salpetrige Säure das normale Verhalten einer primären Base. Sättigt man ein Salz des-

selben mit salpetriger Säure und kocht mit Wasser auf, so geht die gebildete Diazoverbindung unter Stickgasentwicklung in ein Phenol, wahrscheinlich Dioxytriphenylmethan über. Die schwefelsaure Diazoverbindung wird durch Alkohol als grünliche, harzige Masse abgeschieden, die beim Erhitzen schwach verpufft.

Den aus der Base durch Oxydation entstehenden Farbstoff, der etwas blauer ist als Methylviolett, habe ich bisher noch nicht krystallisirt erhalten.

Vor etwa 2 Jahren hat Böttinger[1]) aus Benzalchlorid und Anilin eine Base $C_{19}H_{18}N_2$ erhalten, die er als Diamidotriphenylmethan auffasst, ohne jedoch den sicheren Nachweis hierfür gebracht zu haben. Ich habe die Böttinger'sche Base nach dessen Vorschrift dargestellt und in jeder Beziehung mit meinem Körper identisch gefunden. Böttinger hat jedoch die freie Base nicht ganz rein erhalten, da er den Schmelzpunkt um 75° angiebt, während das aus Aether krystallisirte Diamidotriphenylmethan bei 139° schmilzt, dagegen sind die Angaben von Böttinger über die Benzolverbindung (Schmelzp. nach Böttinger 104—105°, während ich 106° fand) mit meinen Beobachtungen in Uebereinstimmung. Nach der Vorschrift von Böttinger ist es auch schwierig, reine Base zu erhalten, da eine beträchtliche Menge dunkelgefärbter Nebenprodukte entsteht.

Die Bildungsweise des Diamidotriphenylmethans aus Benzalchlorid und Anilin dürfte eine analoge sein, wie die aus Benzaldehyd, indem sich durch Einwirkung des Chlorids auf Anilin salzsaures Anilin bildet, welches dann mit dem überschüssigen Benzalchlorid, wie mit Bittermandelöl reagirt. In der That erhält man das Diamidotriphenylmethan leichter, wenn man Benzalchlorid auf salzsaures Anilin und Chlorzink bei Wasserbadtemperatur einwirken lässt und mit dem Reaktionsprodukt in derselben Weise verfährt, wie bei der Darstellung aus Benzaldehyd.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

---

173. Otto Fischer und Philipp Greiff: Neue Synthese des Leukanilins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In der ersten Notiz über die Einwirkung von Bittermandelöl auf salzsaures Anilin hat der eine von uns bereits angedeutet, dass es vielleicht gelingen werde, aus einem der drei Nitrobenzaldehyde zu einer neuen Synthese des Leukanilins zu gelangen.

---

[1]) Diese Berichte XI, 276 und 840; XII, 975.

Vor einiger Zeit haben nämlich E. und O. Fischer[1]) den Nachweis geführt, dass man vom Tetramethyldiamidotriphenylmethan in die Rosanilinreihe gelangt, wenn man in den dritten nicht amidirten Benzolkern eine Amidogruppe in die Parastellung bringt. Da nun im Diamidotriphenylmethan, wie in vorstehender Abhandlung gezeigt, die relative Stellung der Amidogruppen zum Methan, dieselbe ist, wie beim tetramethylirten Diamidotriphenylmethan, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass man, ausgehend vom Paranitrobenzaldehyd, mit salzsaurem Anilin zu einem Nitrokörper gelangen werde, der bei der Reduktion in Paraleukanilin übergehen musste. Es ist dies in der That der Fall.

Der Paranitrobenzaldehyd wurde nach der für die Darstellung von Bittermandelöl aus Benzylchlorid von Lauth und Grimaux angegebenen Vorschrift aus reinem, krystallisirten Paranitrobenzylchlorid mit salpetersaurem Blei erhalten. Man muss jedoch wegen grösserer Beständigkeit des nitrirten Benzylchlorids die Lösung nicht so stark verdünnen, wie bei der Darstellung des Benzaldehyds, da man sonst fast ausschliesslich den bei 93° schmelzenden Paranitrobenzylalkohol erhält. Man verfährt daher zweckmässig in folgender Weise: 10 Thl. Paranitrobenzylchlorid und 60 Thl. Wasser, werden mit 14 Thl. salpetersaurem Blei unter Zugabe von 10 Thl. Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. mehrere Stunden gekocht. Man schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung den Aldehyd mit primärem Natriumsulfit. Die Sulfitverbindung des Paranitrobittermandelöls scheidet sich dabei in irisirenden Blättchen ab, die man nach Auswaschen mit Alkohol mit kohlensaurem Natron zersetzt. Man erhält dann aus Aether den Aldehyd in farblosen Nadeln oder Blättchen. Einige Derivate dieses Aldehyds sind in Untersuchung und werden demnächst beschrieben werden.

Wird Paranitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink längere Zeit bei 120° digerirt, die Masse in verdünnter Schwefelsäure unter Kochen gelöst, vom unangegriffenen Aldehyd abfiltrirt, dann das Filtrat mit starker Natronlauge versetzt und etwaiges Anilin abdestillirt, so erhält man eine Base von gelber Farbe, die sich farblos in Säuren löst. Aus Benzol krystallisirt sie in gelben, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten.

Wird die so erhaltene Base, die man als Paranitrodiamidotriphenylmethan bezeichnen kann, der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen, so erhält man daraus fast quantitativ eine Leukobase, die in jeder Beziehung sich als identisch mit Paraleukanilin erwies. Das salzsaure Salz liess sich aus heisser, concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und wurde aus wässeriger Lösung mit concen-

[1]) Diese Berichte XII, 2344.

trirter Salzsäure gefällt. Durch Oxydation der Leukobase mit $HgCl_2$ oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wurde Fuchsin erhalten.

An diese neue Synthese des Leukanilins wollen wir einige Beobachtungen anknüpfen über die Oxydation von Leukobasen mit Chloranil, weil sich dieselben namentlich auch zu Vorlesungsversuchen eignen. Löst man frisch bereitetes Leukanilin in heissem Alkohol und giesst dann eine heisse, nicht zu concentrirte Lösung von Chloranil in Alkohol hinzu, so nimmt die Lösung sofort die prächtige Farbe der Rosanilinsalze an. Ebenso wird Tetramethyldiamidotriphenylmethan in alkoholischer Lösung momentan und glatt in Bittermandelölgrün übergeführt. Analog verhalten sich andere Leukobasen wie z. B. Hexamethylparaleukanilin. Es entstehen hierbei, analog den Pikraten, Doppelsalze der Farbstoffe mit Tetrachlorhydrochinon, vielleicht auch mit Chloranil. Diese Doppelsalze sind fast alle in Wasser schwerlöslich. Näheres hierüber behalten wir uns vor.

---

174. Otto Fischer und Joseph Ziegler: Ueber ein zweites Triamidotriphenylmethan (Pseudoleukanilin).

[Aus dem chem. Labor. d. Akad. der Wissenschaft zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nach den in vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Versuchen war aus Metanitrobenzaldehyd und salzsaurem Anilin ein isomeres Leukanilin zu erwarten. Wir haben diesen Körper dargestellt und wollen ihn Pseudoleukanilin nennen, weil er dem Leukanilin nahe steht, und sich nur durch die abweichende Stellung einer der 3 Amidogruppen von letzterem unterscheidet.

Zur Darstellung wurde der Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink bei 100° etwa 20 Stunden digerirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten von harzigen Produkten abfiltrirt. Die Lösung wurde mit Alkali stark übersättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wurden die Basen mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. Nach dem Versetzen mit Alkali treibt man überschüssiges Anilin durch Destillation ab. Es wurden so kugelige, feste, dunkelbraungefärbte Aggregate erhalten. Zur Reinigung behandelt man hierauf in schwefelsaurer Lösung mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und krystallisirt den so in rein gelben Flocken erhaltenen Körper nach dem Trocknen aus Benzol. Es scheidet sich alsbald die schwerlösliche Benzolverbindung in prachtvollen, rein citronengelben, meist concentrisch gruppirten Krystallen ab, die bei 81° schmelzen.

Die Verbindung ist nahezu unlöslich in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroin.

Die im Vacuum getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{17}N_3O_2 + C_6H_6$
C	75.43 pCt.	75.5 pCt.
H	6.04 -	5.08 -
N	10.7 -	10.58 - .

Die freie Nitrobase wird erhalten, wenn man, nach dem Austreiben des Benzols durch Erhitzen bei 110—120°, nun aus wasserfreiem Aether unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisirt. Man erhält so schöne, lichtgelb gefärbte Krystalldrusen, die bei 136° schmelzen.

Die Substanz bei 100° getrocknet ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	71.8 pCt.	71.47 pCt.
H	5.5 -	5.03 - .

Jodmethylat. Wird das Nitrodiamidotriphenylmethan mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol auf 110—115° mehrere Stunden erhitzt, so verwandelt es sich in ein Jodmethylat, welches man nach dem Abdestilliren des Holzgeistes mit Wasser aufnimmt, von wenig Harz abfiltrirt und mit Thierkohle entfärbt. Die concentrirte, wässerige Lösung scheidet eine feste, schwachgelbgefärbte Masse aus, die man zuletzt aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so concentrisch gruppirte, glänzende Nadeln, die bei 225° unter gleichzeitiger Zersetzung und Grünfärbung schmelzen.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wurden 38.37 pCt. Jod erhalten, während sich für $C_{28}H_{25}N_3O_2, 2CH_3J$ an Jod 38.54 pCt. berechnen. Bei 100° getrocknet, scheint die Substanz bereits etwas Jodmethyl zu verlieren, da bei einer mehrere Stunden bei 100° getrockneten Probe nur 36.8 pCt. Jod erhalten wurden.

Erhitzt man das Jodmethylat längere Zeit auf 200°, so entweicht alles Jodmethyl. Das zurückbleibende Produkt giebt nun bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil einen prachtvoll grünen Farbstoff, der offenbar Metanitrobittermandelölgrün ist (Vergl. E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 802).

In der That ist das beschriebene Jodmethylat identisch mit dem Jodmethylat des sog. Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, welches wir in derselben Weise dargestellt und gereinigt haben, wie die entsprechende Verbindung des Metanitrodiamidotriphenylmethans. Beide krystallisiren in identischen Krystallformen und schmelzen bei 225° unter Grünfärbung. Das Jodmethylat aus der tetramethylirten Base gab ausserdem denselben *Jodgehalt* (*Gef. 38.31 pCt. J*).

Pseudoleukanilin. Wird die beschriebene Nitrobase mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure reducirt, die filtrirte Lösung mit starkem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so fallen weisse Flocken einer Base aus, die man durch Pressen trocknet. Zur Reinigung wurde

aus Benzol umkrystallisirt, woraus prachtvolle, weisse Nadeln der Benzolverbindung erhalten wurden, die bei 145° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Im Vacuum getrocknet, wurden Zahlen erhalten, die gut zur Formel $C_{19}H_{19}N_3 + C_6H_6$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	81.67 pCt.	81.74 pCt.
H	6.81 -	6.81 -
N	11.26 -	11.44 - .

Das Pseudoleukanilin wird aus der Benzolverbindung durch Kochen der schwefelsauren Lösung bis zum Aufhören der Benzolentwicklung und Fällen mit Ammon erhalten. Die getrocknete Substanz wird dann aus wasserfreiem Aether, worin sie ziemlich schwer löslich ist, unter Zusatz von wenig Ligroin krystallisirt. Man erhält in dieser Weise linsengrosse, diamantglänzende, vollständig farblose Rosetten.

Die Krystalle scheinen leicht Aether (vielleicht als Krystalläther) zurückzubehalten. Trocknet man nämlich bei 100°, so tritt ein plötzliches Aufblähen der Substanz ein, die bald darauf wieder zu einem feinen Pulver zerfällt. Der Schmelzpunkt liegt dann scharf bei 150°.

Das Pseudoleukanilin löst sich schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol.

Eine Stickstoffbestimmung, die hierbei entscheidet, gab 14.51 pCt. N, während sich 14.53 pCt. berechnen.

Jodmethylat. Durch Behandeln mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol bei 115° wird ein Jodmethylat erhalten, welches ein neunfachmethylirtes Triamidotriphenylmethan sein müsste. Dasselbe ist jedoch nur sehr schwierig krystallisirt zu erhalten. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Durch Behandeln mit Alkohol bemerkt man anfangs die Bildung perlmutterglänzender Blättchen; es gelang jedoch keinesweg den Körper vollständig krystallisirt zu erhalten. Wird das Jodmethylat längere Zeit auf 200° erhitzt, so entweicht Jodmethyl, man erhält nun eine Base, die bei der Oxydation einen schönen, dunkelgrünen Farbstoff liefert. Genau so verhält sich auch das von E. und O. Fischer beschriebene[1]) Jodmethylat des Tetramethyltriamidotriphenylmethans.

Platinsalz des Pseudoleukanilins. Dieses Salz wird als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der Base in Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, noch schwerer in Aether. Es wurde daher zur Entfernung der Mutterlauge mit Alkohol-Aether ausgewaschen. Bei 100° getrocknet, ergab sich ein Platingehalt von 31.91 pCt.,

[1]) Diese Berichte XII, 803.

während für $2(C_{19}H_{19}N_3, 3HCl) + 3PtCl_4$ sich 31.92 pCt. Platin berechnen.

Wird das beschriebene Metanitrodiamidotriphenylmethan oxydirt z. B. durch Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150°, so erhält man eine metallglänzende Schmelze, die zwei Farbstoffe enthält, welche sich durch Wasser annähernd trennen lassen. Wasser löst nämlich aus der Schmelze einen violetten Farbstoff und lässt als Hauptprodukt einen grünen zurück.

Wird dagegen Pseudoleukanilin in analoger Weise oxydirt, so erhält man einen reinvioletten Farbstoff, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Hierdurch lässt sich das Pseudoleukanilin leicht vom Paraleukanilin unterscheiden.

Da durch Methylirung des Pseudoleukanilins und nachherige Oxydation, wie oben erwähnt, ein rein grüner Farbstoff entsteht, so findet also auch hier durch Methyliren bei der Farbstoffbildung derselbe Uebergang von Violett in Grün statt, wie beim Diamidotriphenylmethan bei dessen Uebergang in Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

---

175. Otto Fischer und Ludwig Roser: Ueber Amidotriphenylmethan.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Eine als Dimethylamidotriphenylmethan bezeichnete Verbindung hat der Eine von uns vor einiger Zeit kurz beschrieben [1]). Wir versuchten daraus das noch unbekannte Monamidotriphenylmethan durch Eliminirung der Methylgruppen zu erhalten. Der Versuch, dies durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure zu erreichen, gelang nicht; ein Theil der Base blieb unangegriffen, selbst bei 220°, ein anderer verschmierte. Etwas besser wirkte rauchende Jodwasserstoffsäure bei 180°, indem kleine Mengen einer Basis erhalten wurden, die in ihren qualitativen Eigenschaften mit dem in anderer Weise erhaltenen Amidotriphenylmethan übereinstimmten.

Viel bequemer stellt man diese letztere Base direkt dar. Benzhydrol wird mit salzsaurem Anilin längere Zeit (15—20 Stunden) bei etwa 150° mit Chlorzink digerirt. Das Produkt wird mit Wasser behandelt, um Chlorzink zu entfernen, darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dem festen Rückstande mit Aether das überschüssige Benzhydrol und geringe Mengen von Nebenprodukten ent-

---

[1]) Diese Berichte XI, 951.

zogen. Es bleibt nun das in kaltem Wasser, sowie in Aether und Alkohol schwerlösliche, schwefelsaure Salz der Base zurück.

Trägt man dieses Salz im gepulverten Zustande in kochende Natronlauge ein, so wird nach und nach die Base in Freiheit gesetzt, welche man so als halbfeste Masse gewinnt. Mehrere Male aus Benzol krystallisirt, zeigte die Base den Schmelzpunkt 83—84°, indem schon bei 69° theilweises Schmelzen eintritt.

Die Verbindung krystallisirt in centimeterlangen, farblosen Nadeln und scheint Krystallbenzol zu enthalten.

	Gef.	Ber. für $C_{19}H_{17}N + C_6H_6$
C	88.42 pCt.	89.02 pCt.
H	7.67 -	6.82 -
N	4.47 -	4.16 - .

Wird das Benzol durch Erhitzen auf 100° entfernt, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin die freie Base in schön ausgebildeten Prismen oder Blättchen, die scharf bei 83—84° schmelzen.

Die bei 60° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

	Gef.	Ber. für $C_{19}H_{17}N$
C	87.72 pCt.	88.03 pCt.
H	6.59 -	6.56 -
N	5.58 -	5.47 -

Der Bildungsprocess des Amidotriphenylmethans findet nach folgendem Schema statt:

$$C_6H_5\text{---}CH(OH)\text{---}C_6H_5 + C_6H_5NH_2, HCl = H_2O + (C_6H_5)_2\text{---}CH\text{---}C_6H_4NH_2.$$

Das Platinsalz wurde als gelbes Krystallpulver durch Fällen der heissen, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid erhalten. Das Platinsalz ist in heissem Wasser schwer löslich. (Gef. 21.38 pCt; Ber. für $(C_{19}H_{17}N, HCl)_2 + PtCl_4$ 21.20 pCt.

Das Amidotriphenylmethan ist eine schwache Base. Ihre Salze mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure werden aus heissem, angesäuertem Wasser in perlmutterglänzenden Nadeln erhalten, sie sind in kaltem Wasser, sowie in Alkohol schwerlöslich.

Das salzsaure Salz ergab bei der Analyse etwas zu wenig Chlor, da es nur sehr schwer vollständig in wässerige Lösung zu bringen ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N, HCl$
Cl	11.37 pCt.	12.0 pCt.

Jodmethylat. Durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110° wurde ein Methylat erhalten, welches aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, bei 184—185° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{24}NJ$
J	29.66 pCt.	29.60 pCt.

Wir haben dann auch aus Dimethylamidotriphenylmethan ein Jodmethylat dargestellt, welches sich in jeder Weise mit dem aus Amidotriphenylmethan erhaltenen als identisch erwies. (Gef. 29.31 pCt. J; ber. 29.6 pCt,)

Wir wollen hier noch erwähnen, dass die Salze des Dimethylamidotriphenylmethans bei der Kälte des vergangenen Winters ebenfalls leicht krystallisirten. Sie sind im reinen Zustande ebenso schön, wie die des Amidotriphenylmethans.

Das Studium des Amidotriphenylmethans gegen salpetrige Säure bleibt vorbehalten.

---

176. Oskar Widman: Ueber eine neue Darstellungsmethode von Metatoluidin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 23. März 1880.)

Bisher ist nur eine im Jahre 1870 von Beilstein und Kuhlberg [1]) aufgefundene Darstellungsmethode von Metatoluidin bekannt. Da dieses Verfahren jedoch sehr mühsam und langwierig ist, habe ich Versuche gemacht, auf einem anderen Wege diese Verbindung darzustellen durch Ueberführen des Metanitrobenzaldehyds mit Phosphorpentachlorid in Metanitrobenzalchlorid und Reduciren dieses Chlorids zu einem gechlorten Metatoluidin, von welchem man erwarten durfte, dass es sich leicht entchloren liesse, da die Chloratome in der Seitenkette stehen würden. Die Reaktionen würden dann nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$C_6H_4NO_2.COH + PCl_5 = C_6H_4NO_2.CHCl_2 + POCl_3,$$
$$C_6H_4NO_2.CHCl_2 + 3H_2 = C_6H_4NH_2.CHCl_2 + 2H_2O,$$
$$C_6H_4NH_2.CHCl_2 + 2H_2 = C_6H_4NH_2.CH_3 + 2HCl.$$

Die ausgeführten Versuche haben dieses auch völlig bestätigt und die Methode hat sich als leicht ausführbar und auch für die Darstellung grösserer Mengen Metatoluidin geeignet erwiesen. Man kommt schnell und durch ganz glatte Reaktionen zum Ziele.

Reiner krystallisirter Metanitrobenzaldehyd wird in kleinen Portionen in Phosphorpentachlorid (ich habe gewöhnlich 9 Th. PCl_5 auf 5 Th. $C_7H_5NO_3$ angewandt) unter Umschütteln und Vermeiden grösserer Temperaturerhöhungen eingetragen. Nach beendigter Reaktion giesst man den Kolbeninhalt in viel kaltes Wasser, wäscht schleunigst einige Male mit kaltem Wasser aus und löst dann die schon erstarrte Masse in Alkohol auf. Zuweilen enthält jedoch das Reaktionsprodukt noch einen anderen Körper, der sich in Alkohol

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 1 u. 156, 88.

und Aether sehr schwer löst; man nimmt daher zweckmässig eine kleine Probe und sieht zu, ob der feste Körper sich in Aether ganz und gar löst. Bleibt etwas dabei ungelöst, so wird die ganze Masse mit Aether ausgeschüttelt, die trübe Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Schon nach einer Krystallisation schmilzt der Körper bei 65° C. und ist vollkommen rein. Um ihn zu reduciren, löst man in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure zu, kühlt die Lösung auf mindestens 10° C. ab und trägt dann, unbekümmert darum, ob etwas von dem Chloride sich wieder abgeschieden hat, Zinkstaub so langsam ein, dass die Temperatur nicht über etwa 12° steigt. Wenn alles Chlorid gelöst ist und eine herausgenommene, kleine Probe auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt, wird die Lösung erwärmt und eine ziemlich heftige Wasserstoffentwicklung während 2 Stunden unterhalten, um alles Chlor aus dem Radikal zu eliminiren. Bei kleineren Mengen Chlorid ist die Reaktion nach etwa 2 Stunden beendet und ist es vortheilhaft immer nur kleinere Portionen auf einmal zu reduciren. Die Lösung wird durch Kochen von Alkohol befreit und mit Natronlauge übersättigt. Beim Destilliren im Wasserdampfstrom geht das Metatoluidin als ungefärbtes Oel über.

Das so erhaltene Metatoluidin siedet bei 197 — 200° C. und zeigt ein specifisches Gewicht, welches dem des Wassers sehr nahe liegt; mit Wasser gemischt, sammelt es sich sehr langsam in grossen Kugeln in dem oberen Theile der Flüssigkeit (Beilstein und Kuhlberg fanden für das Metatoluidin 0.998 spec. Gew. bei 25° C.). Es zeigt sich bei der Analyse chlorfrei und giebt die bekannte Chlorkalkreaktion. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in rosettenförmig gruppirten, dünnen Blättchen aus einer concentrirten, wässrigen Lösung und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_7NH_2.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben, feinen Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Gefunden	Berechnet
31.41 pCt.	31.51 pCt.

Das Metanitrobenzalchlorid, $C_6H_4NO_2.CHCl_2$, war bisher nicht in reinem Zustande bekannt [1]). Es krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung entweder in dünnen, farblosen, vier- oder sechsseitigen, tafelförmigen Blättern oder weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° C. Der Körper ist in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich.

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 146, 384) haben das Benzalchlorid nitrirt und ein Oel bekommen, welches sie für Metanitrobenzalchlorid hielten. Später haben jedoch Hübner und Bente erwiesen, dass bei dieser Reaktion nur Paraverbindung sich bildet.

	Berechnet		Gefunden
C_7	40.52		40.78
H_5	2.46		2.43
N	—		6.79
Cl_2	34.30	34.48	34.47.

Reducirt man das Nitrobenzalchlorid bei niederer Temperatur mit der berechneten Menge Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so bildet sich eine noch chlorhaltige Base, die aus der mit Natriumcarbonat neutralisirten Lösung mit Natriumacetat ausgefällt und mit Aether extrahirt werden kann. Bei dem Entfernen des Aethers bleibt ein Oel, welches mit Salzsäure ein in Wasser äusserst leicht lösliches Salz bildet. Das Platindoppelsalz ist gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich. Die Base ist jedoch leicht zersetzlich.

Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass alle erwähnten Reaktionen ganz glatt und quantitativ verlaufen. Geht man von Bittermandelöl aus, so hat man nur zu beachten, dass man das Nitriren sehr langsam und vorsichtig vornehmen muss, um eine gute Ausbeute zu bekommen. Wenn man die Temperatur des Säuregemisches (10 Vol. Schwefelsäure, 5 Vol. rauchende Salpetersäure auf 1 Vol. Benzaldehyd) nicht höher als 15° C. gehen lässt, so erhält man leicht das Gewicht des angewandten Benzaldehyds an reinem krystallisirten Nitrobenzaldehyd.

München, 13. März 1880.

---

177. V. Hemilian: Zur Synthese des Naphtyldiphenylmethans.

(Eingegangen am 23. März 1880.)

In dem soeben mir zugekommenen 4. Hefte dieser Berichte S. 358 befindet sich eine Mittheilung des Herrn A. Lehne über die Darstellung des Naphtyldiphenylmethan durch Condensation von Benzhydrol und Naphtalin. Dieses veranlasst mich, zu bemerken, dass ich den genannten Kohlenwasserstoff nach demselben Verfahren bereits vor längerer Zeit dargestellt und über denselben im December vorigen Jahres in der chemischen Sektion der VI. Naturforscherversammlung zu St. Petersburg [1]) berichtet habe.

Als Condensationsmittel wandte ich, statt Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure an und reinigte das Produkt nach der Destillation durch mehrmaliges Krystallisiren aus heissem Eisessig. Das so gereinigte Naphtyldiphenylmethan bildet schneeweisse, nadelförmige Krystalle, welche constant bei 150° (Geissler's Normal-

[1]) Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. Bd. XII (2) 4.

thermometer) schmelzen und bei der Analyse scharf auf die Formel $C_{23}H_{18}$ stimmende Zahlen liefern.

In Rücksicht auf die von Herrn Lehne begonnene Arbeit, werde ich mich einer ausführlichen Untersuchung der Derivate des Naphtyldiphenylmethans enthalten und erlaube mir nur hierbei zu bemerken, dass ich mich gegenwärtig mit der Condensation von Benzhydrol mit verschiedenen höheren Kohlenwasserstoffen beschäftige, worüber ich in kurzer Zeit in diesen Berichten mitzutheilen hoffe.

Warschau, 22. März 1880.

---

178. Emil Fischer: Ueber Orthohydrazinbenzoësäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

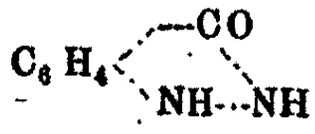
(Eingegangen am 25. März 1880.)

Während die Orthoamidosäuren der aromatischen Reihe mit einer aus zwei oder drei Atomen Kohlenstoff bestehenden, gerade laufenden Seitenkette nach den neueren Untersuchungen von A. Baeyer[1]) sehr leicht innere Anhydride vom Typus des Oxindols bilden, ist die Entstehung eines ähnlichen Produktes aus der Anthranilsäure bisher nicht beobachtet worden. Es scheint somit die Möglichkeit oder wenigstens die Leichtigkeit jener Anhydridbildung bei den gewöhnlichen Amidosäuren ausschliesslich von der Länge der kohlenstoffhaltigen Seitenkette abhängig zu sein.

Unter dieser Voraussetzung durfte man erwarten, dass die Neigung zur Anhydridbildung in ähnlicher Weise durch eine Verlängerung der Stickstoffgruppe hervorgerufen werden könne.

Der Versuch hat diese Vermuthung in der That bestätigt.

Die der Anthranilsäure entsprechende Orthohydrazinbenzoësäure geht mit der grössten Leichtigkeit durch Wasserabspaltung in die Verbindung $C_7H_6N_2O$ über, welche ihrem ganzen Verhalten nach die Constitution:



besitzt.

Orthohydrazinbenzoësäure.

Diese Verbindung wird in derselben Weise wie das Phenylhydrazin aus der Anthranilsäure gewonnen; ihre Darstellung erfordert jedoch besondere Vorsicht und gelingt am besten nach folgendem Verfahren:

---

[1]) A. Baeyer, diese Berichte XI, 582; Baeyer und Jackson, ebendaselbst XIII, 115.

1 Th. reine, salzsaure Anthranilsäure wird in 3 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.14) gelöst und nach dem Abkühlen durch Zusatz der berechneten Menge von Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelt. Die klare Flüssigkeit wird sofort in eine concentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit eingetragen. Das Gemisch färbt sich erst dunkelroth, später hellgelb und wird schliesslich nach dem Ansäuern mit Essigsäure in ganz gelinder Wärme bis zur Entfärbung mit Zinkstaub behandelt. Die Lösung besitzt jetzt stark reducirende Eigenschaften und enthält ein in Wasser leicht lösliches, hydrazinsulfonsaures Salz. Zur Spaltung des letzteren wird das Filtrat unter guter Abkühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei sich das schon in der Kälte entstehende Hydrochlorat der Hydrazinbenzoësäure wegen seiner Schwerlöslichkeit in starker Salzsäure fast vollständig neben Chlornatrium abscheidet. Von dem beigemengten Kochsalz lässt sich die Hydrazinverbindung durch Behandlung der filtrirten Krystallmasse mit kleinen Mengen kalten Wassers leicht trennen. Zur vollständigen Reinigung wird dieselbe in wenig warmem Wasser gelöst. Hierbei bleibt stets eine geringe Menge einer schwerlöslichen Säure vom Schmelzpunkt 144—145° zurück, welche identisch ist mit dem von Griess[1]) beschriebenen Orthodiazobenzoësäureimid und deren Entstehung unter den hier eingehaltenen Bedingungen ganz räthselhaft ist.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Hydrazinsalz beim längeren Stehen als schwach gefärbte Krystallmasse ab, welche nach dem Filtriren bis zur Entfärbung mit warmem Alkohol behandelt wird.

Dasselbe hat im Vacuum getrocknet die Formel:

$$C_6H_4 -- CO\,OH \cdots NH \cdots NH_2 . HCl.$$

	Gefunden	Berechnet
N	15	14.84.

In heissem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln; von Alkohol wird es schwer, von Aether fast gar nicht gelöst. Durch concentrirte Salzsäure wird es aus der wässerigen Lösung ziemlich vollständig ausgefällt. Zur Gewinnung der freien Säure wird das reine Hydrochlorat in wenig warmem Wasser gelöst und durch Natriumacetat zersetzt, wobei die schwer lösliche Hydrazinbenzoësäure sofort als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieselbe hat bei 100° getrocknet die Formel:

$$C_6H_4 \cdots CO\,OH \cdots N_2H_3.$$

	Gefunden	Berechnet
C	55.12	55.26
H	5.33	5.27
N	18.35	18.42.

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1867, 164.

Von heissem Wasser wird sie ziemlich leicht gelöst und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie viel schwerer löslich als in Wasser und unterscheidet sich dadurch auffallend von der nahe verwandten Anthranilsäure. Gegen oxydirende Agentien zeigt sie das Verhalten der primären Hydrazine. Von Fehling'scher Lösung, Quecksilber- und Silbersalzen wird sie bereits in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche Salze; von basisch essigsaurem Blei wird sie vollständig gefällt.

Die alkalische Lösung der reinen Säure kann einige Zeit ohne merkliche Zersetzung gekocht werden; versetzt man dieselbe indessen in der Wärme mit überschüssiger Essigsäure, so verliert sie sehr bald ihre reducirende Wirkung auf alkalische Kupferlösung. Dieselbe Veränderung beobachtet man beim Erwärmen mit starker Salzsäure.

Die Hydrazinbenzoësäure geht unter diesen Umständen in ihr inneres Anhydrid über, welches sich der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether theilweise entziehen lässt.

Hydrazinbenzoësäureanhydrid.

Am leichtesten wird diese Verbindung durch Erhitzen der trocknen, reinen Säure erhalten. Letztere verliert bereits bei 150—160° langsam ein Molekül Wasser.

Handelt es sich um die Umwandlung grösserer Mengen, so erhitzt man die Substanz zweckmässig in einer Kohlensäureatmosphäre im Oelbade rasch auf 220—230°, wobei sehr bald Wasser und geringe Mengen eines aromatischen Oeles entweichen. Die Reaktion ist beendet, sobald die Masse vollständig geschmolzen ist. Beim Erkalten erstarrt der dunkelbraune Rückstand krystallinisch, während sich gleichzeitig an den Wänden des Gefässes ein weisses Sublimat absetzt. Das Produkt wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Aus der stark concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten die Hauptmenge des Anhydrids in gelben Krystallen ab, während der grösste Theil der Verunreinigungen in der dunkelbraunen Mutterlauge bleibt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Substanz in fast farblosen, compakten Krystallen von der Formel: $C_7H_6N_2O$.

	Gefunden		Berechnet
C	62.	—	62.68
H	4.8	—	4.48
N	20.74	21.2	20.9.

Dieselbe ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich; aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim längeren Stehen in flächenreichen, compakten Krystallen ab; von heissem Wasser wird sie ziemlich schwer aufgenommen. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt

sie und sublimirt gleichzeitig in feinen, weissen Nadeln; bei rascher Destillation erleidet sie eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Kohle.

Das Anhydrid besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, zeigt dagegen den Charakter einer starken, beständigen Säure. Es löst sich leicht in Alkalien und zersetzt die Carbonate der alkalischen Erden. Gegen oxydirende Agentien ist die Verbindung weit beständiger, als die gewöhnlichen Hydrazinbasen. Von alkalischer Kupferlösung und Quecksilberoxyd wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Mit Silbernitrat giebt sie in wässeriger Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Silbersalzes, welches in der Kälte beständig ist, dagegen beim Kochen der Lösung zersetzt wird.

Am leichtesten lässt sich die Substanz durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung erkennen. Sie wird dadurch ebenso wie die übrigen Hydrazinderivate bereits in der Kälte unter Gasentwicklung und Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt.

Die Bildungsweisen der Verbindung, ihre Flüchtigkeit und ihre relativ grosse Löslichkeit in Wasser machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie das einfache, innere Anhydrid der Hydrazinbenzoësäure von der oben angenommenen Constitutionsformel ist.

Zur Prüfung dieser Ansicht beabsichtige ich besonders das Verhalten des Körpers gegen Phosphorpentachlorid nach Analogie der Baeyer'schen Arbeiten ausführlicher zu untersuchen.

Schliesslich sage ich Hrn. Renouf für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

---

179. C. Liebermann: Zur Constitution der Sulfurethane.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Voeltzkow und ich [1]) zeigten kürzlich, dass Phenylsulfurethan und Chloressigsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH{-}CS{-}C_2H_5O + CH_2Cl.CO_2H = HCl + H_2O + C_9H_6O + C_6H_5N = C{-}S{-}CH_2.CO \text{ (mit O)}$$

eine von uns Phenylsenfölglykolid benannte Substanz bilden, welcher die vorstehend angegebene Constitution zukommt, weil sie durch Barytwasser in Kohlensäure, Anilin und Sulfoglykolsäure zerfällt. Zur Verallgemeinerung der Reaktion haben wir seitdem in analoger Weise

---

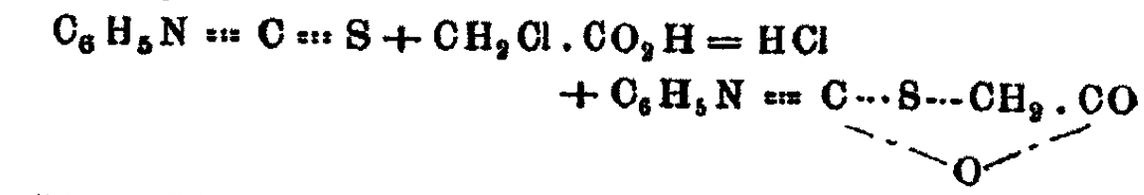
[1]) Diese Berichte XIII, 276.

das Paratolylsenfölglykolid [1]) dargestellt, und für dasselbe aus seiner durch kochendes Barytwasser bewirkten Zerlegung in Kohlensäure, Sulfoglykolsäure und Paratoluidin die Constitution



bestätigt.

In derselben Abhandlung hatten wir ferner dargethan, dass sich Phenylsenfölglykolid auch direkt aus Chloressigsäure und Senföl bei Gegenwart von etwas Alkohol bilde. Dagegen mussten wir es, wegen einiger im Schmelzpunkt und der Löslichkeit beobachteter Unterschiede, noch ungewiss lassen, ob sich Phenylsenfölglykolid so auch bei Ausschluss von Alkohol in absolut ätherischer Lösung gewinnen lasse. Die weitere Untersuchung hat nun gezeigt, dass auch die durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Senföl und Chloressigsäure erhaltene Substanz nach einigen Krystallisationen aus Alkohol und aus Wasser reines Phenylsenfölglykolid ist, das sich hierbei also nach der Gleichung:



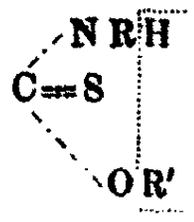
bildet. Diese Reaktion zeigt, dass der zweiwerthig gebundene Schwefel des Senföls Additionen zu veranlassen im Stande ist.

Hierdurch wird die Frage nahe gelegt, ob etwa auch andere Additionen der Senföle sich durch Vermittelung des Schwefelatoms und nicht, wie man bisher allgemein annimmt, mittelst des doppelt gebundenen Stickstoffs vollziehen. Nach dem eben Angeführten wird man die Möglichkeit beider Arten von Reaktionen zugeben müssen, aber der Eintritt der einen oder der andern wird von dem chemischen Charakter der zugeführten und addirten Verbindung abhängen. Daher kann, was im Folgenden bezüglich der Constitution der Sulfurethane gezeigt werden soll, nicht ohne Weiteres und ohne neue Untersuchungen für andere Gruppen schwefelhaltiger Verbindungen z. B. die Sulfoharnstoffe gelten.

Für die Sulfurethane läuft die angeregte Frage nach dem chemischen Ort an dem die Addition der Alkohole an die Senföle stattfindet, darauf hinaus, ob ihnen die von A. W. Hofmann, dem Entdecker dieser schönen Gruppe von Verbindungen, zugeschriebene Constitution:

---

[1]) Das Nähere hierüber wird Hr. Voeltzkow später in einer besonderen Arbeit mittheilen.

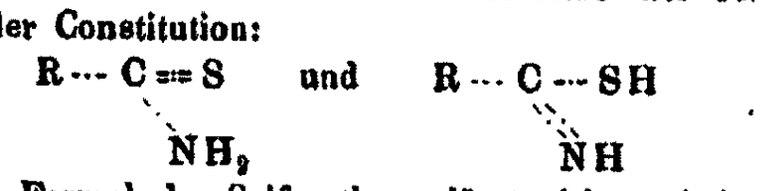


oder die Constitution:



zukommt. Auf die Möglichkeit der letzteren Formel habe ich bereits in einer Anmerkung zu der oben erwähnten Abhandlung hingedeutet.

Der Unterschied beider Formeln ist derselbe wie bei den Thiamiden von der Constitution:



und die neue Formel der Sulfurethane lässt sich auch in ganz ähnlicher Art beweisen, wie dies von Wallach für diejenige der Thiamide geschehen ist.

Die vorliegende Arbeit führt diesen Beweis am Phenylsulfurethan durch.

Saure Natur des Phenylsulfurethans. Sehr fein gepulvertes Phenylsulfurethan löst sich schon beim Schütteln in verdünnte kalter Alkalilauge, besser bei gelindem Erwärmen, auf und bleibt in der Kälte gelöst. Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert. Ammoniak und wässeriges Aethylamin lösen es nicht. Dagegen wird Phenylsulfurethan von Barytwasser in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich nicht ab, aber durch Kohlensäure wird es vollständig wieder ausgefällt. Aus der Barytlösung durch Säuren gefälltes Phenylsulfurethan ist sogleich ganz rein [1]) und zeigt dann den Schmelzpunkt 71 — 72°, welchen man durch blosses Umkrystallisiren des Phenylsulfurethans sonst nur langsam erreicht, wodurch sich wohl auch die etwas zu niedrige Schmelzpunktsangabe (65°) von Hofmann erklärt.

Metallverbindungen des Phenylsulfurethans. In absolut ätherischer Lösung wird Natrium von Phenylsulfurethan auch beim Erwärmen nur langsam angegriffen; schneller bei Zusatz kleiner Mengen Alkohol. In Krystallen erhält man die Natriumverbindung, wenn alkoholische Sulfurethanlösung mit starkem Natriumalkoholat eingedampft wird. Sie lösen sich in Wasser auf, aus dem dann Säuren Sulfurethan fällen. Analysirt wurde diese Verbindung nicht, da sie von der alkalischen Mutterlauge schwer vollkommen zu trennen ist.

Alkoholische Phenylsulfurethanlösung wird durch essigsaures Kupfer, Bleiessig, ammoniakalische Silberlösung und Quecksilberchlorid

---

[1]) Eine ganz ähnliche Beobachtung über die Reinigung von Thiacetanilid durch Fällen von Natriumthiacetanilid mit Kohlensäure hat Wallach in dem mir eben zugehenden Heft 5 dieser Berichte mitgetheilt.

gefällt. Der gelbgrüne Kupferniederschlag, welcher fast sogleich missfarbig und dunkel wird, ist für die Analyse nicht brauchbar.

Phenylsulfurethanblei fällt aus der alkoholischen Lösung durch Bleiessig in kleinen, zu Warzen gruppirten Nädelchen, die übrigens ein Trocknen bei höherer Temperatur nicht vertragen. Exsiccatortrocken war es $C_6H_5N = C\begin{matrix}S.Pb\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O$ zusammengesetzt.

Phenylsulfurethansilber. Beim Mischen nicht zu concentrirter alkoholischer Phenylsulfurethanlösung mit concentrirter ammoniakalischer Silberlösung, die mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt ist, fällt, wenn die Mischung unter guter Abkühlung geschieht, das Silbersalz als weisser käsiger Niederschlag aus, der beim Umrühren krystallinisch und gut filtrirbar wird. Aequivalente Mengen von Sulfurethan und Silbersalpeter fällen sich gegenseitig fast vollständig. Der Niederschlag ist sehr wenig lichtempfindlich und lässt sich bei 70° trocknen. Er besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5N = C\begin{matrix}SAg\\OC_2H_5\end{matrix}$.

Phenylsulfurethanquecksilberchlorid fällt in schönen, seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5N = C\begin{matrix}S.HgCl, HCl\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Offenbar sprechen diese Verbindungen mehr zu Gunsten eines am Schwefel als am Stickstoff befindlichen, ersetzbaren Wasserstoffs. Diese Verbindungen scheinen übrigens bisher fast ganz übersehen worden zu sein; in der Literatur finde ich wenigstens nur eine beiläufige Bemerkung A. W. Hofmann's [1]), dass Aethylsulfurethan sich auch aus Senföl und alkoholischem Natron bilde, wobei aber stets auch das „entsprechende Natronsalz" entstehe, und eine Angabe von Beilstein und Kurbatow [2]) zur Darstellung des Parachlorphenylsulfurethans, wobei sie dasselbe aus einer alkalischen Lösung mit Säure fällen.

Phenylsulfurethanäther. Jodmethyl und Jodäthyl lassen in ätherischer Lösung Phenylsulfurethan auch bei 100° unverändert. Diese Thatsache spricht nicht grade zu Gunsten des am Stickstoff befindlichen typischen Wasserstoff's der üblichen Sulfurethanformel. Mit grosser Leichtigkeit werden dagegen Natrium-, Blei- und Silbersulfurethan von der ätherischen Lösung der Jodüre im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadhitze angegriffen. Ich habe zur Gewinnung der für die unten folgenden Versuche erforderlichen Aether hauptsächlich

[1]) Diese Berichte II, 117.
[2]) Diese Berichte VII, 1490.

das Silbersalz benutzt, und die Digestion einen Tag lang fortgeführt. Die vom Jodsilber filtrirte Lösung hinterlässt dann den Sulfurethanäther beim Abdestilliren.

Phenylsulfurethanmethyläther, $C_6H_5N := C<\begin{matrix}SCH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$, bildet ein auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel, welches nicht unangenehm riecht und bei 260 — 265° siedet [1]). In Wasser ist es unlöslich, von starker Salzsäure wird es gelöst, daraus aber wieder durch Wasser gefällt. Die salzsaure Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid ein in orange Nädelchen krystallisirendes, in kaltem Alkohol schwerlösliches Platindoppelsalz.

Phenylsulfurethanäthyläther, $C_6H_5N := C<\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$. Aus dem Silbersalz dargestellt bleibt er lange ölig. Wird er mit einem Krystall des in gleich zu erwähnender Art gewonnenen Aethyläthers berührt, so erstarrt er zu Krystallen, welche bei 29.5—30.5° schmelzen. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 275°. Das Platindoppelsalz ist dem des Methyläthers ähnlich und wird beim Trocknen roth.

In einfacherer Weise können, wie ich später gefunden habe, die Aether des Phenylsulfurethans dadurch erhalten werden, dass man das Letztere in etwas überschüssiger verdünnter Kalilauge löst, und mit soviel der Jodüre am aufsteigenden Kühler kocht, dass schliesslich alles Alkali abgestumpft ist. Die Umsetzung ist fast quantitativ. Die Aether scheiden sich als Oel ab [2]), aus dem man durch Erwärmen etwaiges überschüssiges Jodür entfernt. Der nach dieser Methode dargestellte Aethyläther wird bei Wintertemperatur bald fest. Er lässt sich dann durch Abpressen leicht reinigen. Aus Alkohol, in dem er ungemein leicht löslich ist, krystallisirt er in prachtvollen glasglänzenden Prismen bis auf den letzten Tropfen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 29.5 — 30.5°.

Diese Aether mussten zur Erforschung der Constitution der Sulfurethane besonders geeignet erscheinen, und daher wurden die folgenden Versuche mit ihnen angestellt.

Phenylsulfurethanäthyläther und verdünnte Schwefelsäure. Man lässt die Reaktion mit dem 5 — 6-fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure 4 — 5 Stunden bei 200° im zugeschmolzenen Rohr verlaufen. Je nach der Zeitdauer zeigt sich im Rohr geringerer oder stärkerer Druck. Es entweicht Kohlensäure und bei längerer Digestionszeit bisweilen etwas Schwefelwasserstoff, nach dessen Verflüchtigung aber ein in das geöffnete Rohr gehaltener, mit Bleilösung

---

[1]) Ein genauere Controlle der Siedepunkte dieser Aether muss ich mir für später vorbehalten.

[2]) Dabei bilden sich immer in kleiner Menge Krystalle, welche Diphenylharnstoff zu sein scheinen.

getränkter, Papierstreifen sich nicht mehr schwarz sondern von gebildetem Bleimerkaptid intensiv eigelb färbt. Das Rohr enthält eine beträchtliche, auf der wässrigen Schwefelsäure schwimmende, merkaptanähnlich riechende Oelschicht. Dieselbe wurde abgehoben und für sich destillirt. Hierbei schied sie sich in zwei Fraktionen, deren eine um 150°, deren andere um 250° siedete. Die letztere bestand hauptsächlich aus noch unangegriffenem Aether, in dem einige nicht näher untersuchte Krystallnadeln sichtbar waren. Die niedriger siedende Fraktion ging bei der Rektifikation, nachdem zuerst eine sehr kleine Menge Merkaptan entwichen war, der Hauptmenge nach bei 156—158° (Thermometer fast ganz im Dampf) über. Dies Oel erstarrte nicht und besass einen ungemein penetranten und anhaftenden lauchartigen Geruch. Analyse, Siedepunkt und Dampfdichte erwiesen es als Thiokohlensäureäther, $C_2H_5O.CO.SC_2H_5$. Um diesen Befund noch durch eine Reaktion sicher zu stellen, wurde der Thiokohlensäureäther am absteigenden Kühler mit alkoholischem Kali zusammengebracht. Sofort schied sich kohlensaures Kali ab und destillirte Merkaptan in reichlicher Menge über, dessen charakteristische Blei- und Quecksilberverbindungen dargestellt wurden.

Die aus der Zersetzung hervorgehende Base musste sich in der wässrigen, schwefelsauren Schicht befinden. Letztere wurde daher alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten eine grosse Menge Oel hinterliess. Dasselbe zeigte alle Eigenschaften, (Chlorkalk-, Isonitrilreaktion, krystallisirtes salzsaures und schwefelsaures Salz, schwerlösliches Sulfat) welche das Anilin gegenüber dem hier etwa in Betracht kommenden Aethylanilin charakterisiren. Der Siedepunkt lag fast bis zum letzten Tropfen bei 185° (Anilin 184.5°), die Acetverbindung krystallisirte in Blättchen, welche bei 114—115° schmolzen [1]), und die Zusammensetzung des Acetanilids zeigten.

Phenylsulfurethanäther wird demnach von verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich nach der Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5N = C<\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_7N + C_2H_5O.CO.SC_2H_5,$$

welche sehr gut mit der neuen, aber nicht mit der alten Sulfurethanformel in Einklang steht.

Des Vergleichs halber wurde Phenylsulfurethan der Reaktion mit Schwefelsäure unter denselben Bedingungen wie der Aether unterworfen. Die Reaktion geht langsamer; im Rohr herrscht starker Druck, beim Oeffnen entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Nach dem Verjagen desselben mittelst durchgeblasener Luft konnte beim Erwärmen des Rohrinhalts Merkaptan nicht nachgewiesen werden.

---

[1]) Dieser Schmelzpunkt des Acetanilids, der 2° höher als gewöhnlich (112—113°) angegeben wird, liegt, scheint der richtigere zu sein.

Trotzdem macht sich ein ähnlicher, höchst widriger, Geruch auch hier sehr auffallend geltend. Er rührt von kleinen Mengen Oels her, die festen Schwefel einschliessen. Die geringe Menge des Oels liess eine Untersuchung nicht zu. In der wässrigen Lösung befand sich schwefelsaures Anilin.

Im Wesentlichen [1]) zerlegt sich Phenylsulfurethan nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N = C{<}^{SH}_{OC_2H_5} + 2H_2O = C_6H_7N + CO_2 + H_2S + C_2H_6O.$$

Phenylsulfurethanmethyläther und Anilin. 1 Mol. des Ersteren und 2 Mol. des Letzteren wurden mit dem gleichen Gewicht Alkohol längere Zeit am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Reaktion verläuft sehr langsam, während derselben entwickelt sich fortwährend Merkaptan, wie man durch in den Kühler eingehängtes Bleipapier sehen kann. Beim Abdestilliren gewinnt man das Merkaptan reichlicher. Aus dem Retortenrückstande scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen ab, welche vom überschüssigen Anilin durch verdünnte Salzsäure getrennt werden. Nach dem Umkrystallisiren schmolzen sie bei 238°. Sie erwiesen sich als Diphenylharnstoff. Die Zersetzung verläuft demnach nach der Gleichung:

$$C_6H_5N = C{<}^{SCH_3}_{OC_2H_5} + C_6H_5NH_2 + H_2O = C_2H_6O + CH_4S + C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5$$

und stützt gleichfalls die neue Formel, da die gebräuchliche Methyldiphenylharnstoff liefern sollte. Phenylsulfurethan entwickelt unter denselben Bedingungen langsam Schwefelwasserstoff.

Phenylsulfurethanmethyläther und alkoholisches Ammoniak. Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen, im geschlossenen Rohr bei 150°, mit dem Aether und mit Sulfurethan ausgeführt. Das mit Sulfurethanäther beschickte Rohr lässt beim Oeffnen Merkaptan, das andere Schwefelwasserstoff entweichen. Verdünnt man eine Probe jedes Rohrinhalts soweit mit Alkohol, dass Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so fällt auf Zusatz von Bleizuckerlösung aus der ersteren Flüssigkeit rein gelbes Bleimerkaptid, aus der andern schwarzes Schwefelblei. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbade trennt man die entstandenen Basen von dem unangegriffenen Ausgangsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen enthielt die Schwefelsäure Anilin und eine krystallisirte Base, welche wohl Monophenylguanidin sein dürfte.

---

[1]) Die Bildung von Thiokohlensäureäthern ist durch die Formel des Sulfurethans theoretisch nicht ganz ausgeschlossen.

Die in der Phenylreihe gewonnenen Resultate habe ich in der Tolylreihe mit Hrn. Natanson fortzusetzen begonnen. Vorläufig haben wir gefunden, dass das Paratolylsulfurethan dieselben Löslichkeitsverhältnisse in alkalischen Mitteln wie die Phenylverbindung zeigt, und ein analoges Silbersalz $C_7H_7 . N = C < \begin{matrix} SAg \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ liefert.

Die beschriebenen Verbindungen und Zersetzungen dürften zunächst genügen um für die Metallverbindungen und Aether der Sulfurethane die Formeln

$$R - N = C < \begin{matrix} SM \\ OR' \end{matrix} \quad \text{und} \quad R - N = C < \begin{matrix} SR'' \\ OR' \end{matrix}$$

zu begründen. Man hat dann für die Sulfurethane selbst die Wahl, ob man, wie dies Wallach für die Thiamide thut, die alte Formel beibehalten und bei der Bildung der Metallverbindungen und Aether eine Verschiebung des ersetzbaren Wasserstoffs annehmen, oder auch für die Grundsubstanzen die Formel $R - N = C < \begin{matrix} SH \\ OR' \end{matrix}$, zulassen will.

Ich gebe der letzteren desshalb hier wie bei den Thiamiden den Vorzug, weil die Constitutionsformeln ein Ausdruck der Zersetzungs- und Bildungsweisen sein sollen, und weil beide Arten von Reaktionen mit den neuen Formeln nicht aber überall mehr mit den alten in Einklang sind. Für diese Formel der Sulfurethane ergiebt sich dann auch die Bildung der Senfölglykolide wesentlich einfacher:

$$C_6H_5N = < \begin{matrix} SH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + ClCH_2 . CO_2H = HCl + C_2H_6O$$

$$+ C_6H_5N = C - S - CH_2 . CO$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Dagegen ist die Schwierigkeit nicht zu verkennen, welche den neuen Formeln in der dann mangelnden Analogie der entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelderivate entgegensteht. Indess fehlt uns doch der Nachweis der Nothwendigkeit einer derartigen Analogie zu sehr um mit ihr allein die älteren Formeln stützen zu können. Wir werden uns vielleicht daran gewöhnen müssen, manche Gruppen von Schwefelverbindungen anders als die Sauerstoffverbindungen constituirt zu betrachten. Vielleicht gelingt es auch, die beiden verschieden konstituirten Gruppen, falls beide genügende Stabilität besitzen, kennen zu lernen, wie dies Wallach bis zu einem gewissen Grade für die Thiamide bereits erreicht hat.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

180. C. Liebermann und L. Landshoff: Ueber eine Verbindung von Aether mit Phosphorsuperchlorid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die sehr bestimmte Angabe von Henry,[1]) dass Phorphorsuperchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Aethyläther einwirke, war Veranlassung, das Gemisch beider Substanzen zusammenzustellen um in der Vorlesung zum Beweis für die grössere Indifferenz der Aether den Alkoholen gegenüber zu dienen. Als diese Mischung, zu der ganz absoluter Aether gedient hatte, einen Tag stehen geblieben war, hatte das Phosphorsuperchlorid grösstentheils seine gelbe Farbe verloren und war weiss geworden, während sich aus der Flüssigkeit schöne, farblose Blättchen abschieden. Der Versuch lässt sich in beliebigem Maassstabe ausführen; wenn das Phosphorsuperchlorid vorher fein gerieben ist und man häufig schüttelt, tritt die Einwirkung des Aethers auf dasselbe sehr bald hervor. Nur aus dem Grunde bemerkt man die Einwirkung nicht sogleich, weil die neue Verbindung in Aether löslich ist und daher mit der Bildung gleichzeitig wieder verschwindet. So wie aber der Aether mit der Verbindung einmal gesättigt ist, wird die Erscheinung ganz anders; dann scheiden sich aus der umgeschüttelten und eben noch ganz klaren Flüssigkeit die Blättchen in kurzer Zeit so reichlich aus, dass die ganze Flüssigkeit von ihnen erfüllt erscheint. Bei neuem Umschütteln fallen sie zusammen; die dann wieder darüberstehende, klare Schicht beginnt das Spiel der Krystallausscheidung von Neuem. Schliesslich erstarrt Alles zu einem dicken, schneeweissen Krystallbrei, in welchem sich kein Phosphorsuperchlorid mehr befindet. Führt man den Versuch im geschlossenen Rohr aus, so kann man sich leicht überzeugen, dass die Einwirkung ohne Gasentwicklung verläuft.

Die neue Verbindung ist gegen Feuchtigkeit so empfindlich wie Phosphorsuperchlorid und daher für die Analyse sehr schwierig zu handhaben. Vollkommen scharfe Zahlen liessen sich unter diesen Umständen überhaupt nicht erwarten.

Um die Substanz zu trocknen wurde sie schnell vom Aether abgesaugt, auf gereinigte, und vorher gut getrocknete, poröse Thonplatten geworfen und in einen Exsiccator gebracht, welcher mit gebranntem Kalk (zur Absorption der Salzsäure) und paraffingetränkten Papierschnitzeln (zur Absorption des Aethers und gleichzeitiger Erzielung einer grossen Oberfläche) beschickt ist.

Mit der trocknen Substanz wurden theils Elementaranalysen in gewöhnlicher Weise, theils Chlor- und Phosphorbestimmungen ausgeführt, nachdem die Substanz in geeigneter Weise im Rohr mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 179.

Wasser zersetzt war. Es zeigte sich aber, dass man bei letzterem Versuch nur $\frac{2}{3}$ des in der Substanz enthaltenen Phosphors als phosphorsaures Ammonmagnesia erhält. Um die ganze Menge des Phosphors zu finden ist es nöthig, die Zersetzung mit abgeblasener Salpetersäure und salpetersaurem Silber nach Carius vorzunehmen.

Die erhaltenen Zahlen:

			Gefunden			
C	11.26	11.09	—	—	—	—
H	1.96	1.95	—	—	—	—
Cl	—	—	67.87	68.09	—	—
P	—	—	—	—	11.74	11.39

Berechnet für	$(C_4H_{10}O)_2 + (PCl_5)_3$	$P_3Cl_{15}C_8H_{14}O_2$
C	12.41	12.50
H	2.58	1.82
Cl	68.84	69.38
P	12.02	12.12.

stimmen bis auf den etwas zu niedrig gefundenen Wasserstoffgehalt den Umständen nach leidlich mit der Formel $2C_4H_{10}O_2 + 3PCl_5$, wonach die Verbindung als ein Additionsprodukt von Aether und Phosphorsuperchlorid erscheint. Dies ist jedoch, ebenso wie die vergleichsweise beigefügte etwas wasserstoffärmere Formel $P_3Cl_{15}C_8H_{14}O_2$, nur eine Rohformel, die keineswegs die Constitution der Verbindung bezeichnet. Wenn wir diese negative Behauptung aus den Eigenschaften der Verbindung beweisen können, so ist uns andererseits die Aufklärung ihrer Constitution noch nicht geglückt.

Dass die Verbindung kein blosses Additionsprodukt sein kann, geht aus folgenden Eigenschaften der Verbindung, die hier ihren Platz finden mögen, hervor:

Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser äusserst heftig, dabei wird aber kein Aether frei. Ausser Phosphorsäure bildet sich dabei auch Aethylphosphorsäure, die durch ihr Bariumsalz charakterisirt wurde, welches in kaltem Wasser löslicher als in kochendem ist. Erhitzt man die Verbindung trocken für sich, so verhält sie sich nicht wie eine Mischung von Aether und Phosphorsuperchlorid, aus der man den Aether ohne Weiteres abdestilliren kann. Vielmehr destillirt unter heftigster Salzsäureentwicklung in reichlicher Menge eine Flüssigkeit über, deren Siedepunkt nach der Rektifikation bei 78° liegt und die Phosphorchlorür ist. Phosphoroxychlorid scheint sich kaum zu bilden. Der Siedepunkt steigt plötzlich höher und in der Retorte bleibt ein chlor- und kohlenstoffhaltiges Oel zurück, das nach dem Waschen mit Wasser phosphorfrei ist. Sein Siedepunkt ist jedoch nicht constant und es ist offenbar ein Gemisch einer Anzahl schwer zu trennender Verbindungen.

181. D. A. Mac Houl: Ueber einige Derivate der Anthrachinonsulfosäure.

(Eingegangen am 26. März 1880.)

Anthrachinonsulfonchlorid, $C_{14}H_7O_2.SO^2Cl$. Zur Darstellung dieser Verbindung diente technisches anthrachinonsulfosaures Natron, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt war. Da trockenes anthrachinonsulfosaures Natron und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurde ein Gemisch gleicher Moleküle am aufsteigenden Kühler im Oelbade auf 180° C. erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig; dann wird sie noch drei bis vier Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten. Nachdem die Reaktion beendet, destillirt man das entstandene Phosphoroxychlorid ab, kocht die zurückbleibende, gelbe Masse mit Wasser aus, und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol um.

Das Anthrachinonsulfonchlorid bildet schwach gelbe Blättchen, welche in Benzol, Toluol und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind und bei 193° C. schmelzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Wasser nicht, wohl aber bei 160° C. vollkommen in Anthrochinonsulfosäure zurückverwandelt.

Die Zusammensetzung ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2.SO_2Cl$
C	55.11	54.81
H	2.65	2.28
Cl	11.72	11.58.

Anthrachinonsulfamid, $C_{14}H_7O_2.SO_2NH_2$. Wird Anthrachinonsulfonchlorid mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden auf 140° C. erhitzt, so bildet sich das Amid, welches man durch Umkrystallisiren aus Eisessig in langen, gelben, bei 261° C. schmelzenden, Nadeln erhält, die in Alkohol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Die Analysen ergaben obige Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2SO_2NH_2$
C	58.52	58.53
H	3.69	3.14
N	4.79	4.87.

Anthrachinonsulfanilid, $C_{14}H_7O_2.SO_2.NHC_6H_5$. Es wird aus dem Chlorid durch Erhitzen mit einer Lösung von Anilin in Toluol auf 180° C. erhalten, und bildet in Eisessig und Alkohol lösliche, lange, braune Prismen, die bei 193° C. schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2.SO_2NHC_6H_5$
C	66.06	66.11
H	4.04	3.58.

Anthrachinondimethylanilinsulfon, $C_{14}H_7O_2 . SO_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2$. Die Darstellung ist analog der diese Berichte XII, 1789 von **Michler** und **Salathe** für Naphtalindimethylanilinsulfon angegebenen. Anthrachinonsulfonchlorid und Dimethylanilin reagiren schon auf dem Wasserbade gegen einander; aus der rothen Reaktionsmasse destillirt man nach Zusatz von Ammoniak das überschüssige Dimethylanilin zuerst mit Wasserdampf ab. Das feste, schwach blauroth gefärbte Produkt wird mit Salzsäure ausgezogen, welche einen bisher nicht genauer untersuchten, basischen Körper löst. Dem zurückbleibenden Sulfon haftet eine grüne Farbe hartnäckig an, welche erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig verschwindet.

Der Schmelzpunkt des Sulfons liegt bei 171° C.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_2 . SO_2 . C_6H_4N(CH_3)_2$
C	66.17	66.83
H	4.11	4.30
N	3.59	3.54.

Anthrachinonsulfosäureäther konnte durch Erhitzen des Chlorids mit Alkohol eben so wie aus anthrachinonsulfosaurem Natron und Jodäthyl nicht erhalten werden.

Bei der Reduktion des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Wasser, die nur sehr langsam verläuft, wurde hauptsächlich (etwa 80pCt. des Sulfonchlorids) anthracenhydrürsulfosaures Natron und anthracensulfosaures Natron erhalten. Die Eigenschaften beider stimmen mit den Angaben von **Liebermann**; für das anthracenhydrürsulfosaure Natron fand ich jedoch statt ½ Mol. 1 Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}SO_3Na + H_2O$
H_2O	6.35	6.00
Na	8.02	8.15.

Anthracenhydrürsulfosaures Natron und anthracensulfosaures Natron lassen sich durch verdünnte, siedende Natronlauge trennen, worin das erstere löslich, das letztere unlöslich ist. Ein bei dieser Reduktion hinterbleibender, in Wasser unlöslicher Rückstand erwies sich als Anthrachinon, so dass ein geringer Theil der Reduktion nach der Gleichung verläuft:

$$C_{14}H_7O_2SO_2Cl + NaOH + H_2 = NaCl + SO_2 + C_{14}H_8O_2.$$

Erwähnenswerth ist, dass die letztere Nebenreaktion bei der Reduktion des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Alkohol zur Hauptreaktion wird. Beim mehrtägigen Kochen des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Alkohol werden etwa 90 pCt. vom Sulfonchlorid an Anthrachinon erhalten. Dieselbe Beobachtung hat **Graebe** früher bei der Reduktion der Anthrachinonsulfosäure mit Natriumamalgam gemacht. Daneben entsteht in geringer Menge anthracensulfosaures Natron.

Die Versuche, durch Reduktion des Anthrachinonsulfonchlorids mit Jodwasserstoffsäure, Zinn und Salzsäure und andren Reduktionsmitteln zum Merkaptan des Anthracens zu gelangen, dessen beabsichtigte Gewinnung die vorliegende Arbeit veranlasst hatte, blieben bisher ohne Erfolg.

Berlin, Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

182. C. Liebermann u. Tauchert: Zur empirischen Formel des Katechins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In gleicher Weise wie bei den Versuchen über die Zusammensetzung der Gelbbeeren- und Quercitronfarbstoffe, welche der Eine von uns früher mittheilte, haben wir uns bemüht, auch die empirische Formel des Katechins durch Darstellung und Analyse einiger gut charakterisirter Verbindungen festzustellen. Obwohl man das Katechin sehr leicht in grosser Menge und ziemlicher Reinheit darstellen kann, wenn man von möglichst weissem Würfelkatechu ausgeht und die von Loewe [1]) gegebene Vorschrift befolgt, so liegen doch hier, wie ein Blick auf die vielen für Katechin aufgestellten Formeln zeigt, für die Erkenntniss der Formel ungewöhnliche Schwierigkeiten vor. In der That sind alle bisher untersuchten näheren Derivate des Katechins harzige oder amorphe Substanzen, deren Analysen nur sehr geringen Werth haben. Derartige Derivate, gechlorte, gebromte Katechine, Katechinmethyl- und -äthyläther u. A. haben wir auch vielfach erhalten, lassen sie aber hier füglich unerwähnt. Diese Neigung zum Verharzen bildet die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Katechinderivate und ist der ganzen Katechingruppe so eigen, dass selbst die von uns aufgefundenen, schön krystallisirten Produkte bei kleinen Abänderungen des Trocknens oder der Concentration, bisweilen ohne erkennbare Veranlassung, gleichfalls in diesen Zustand übergingen. Wir haben uns deshalb für unsere Zwecke mit wenigen krystallisirten Verbindungen begnügen müssen.

Katechin $C_{21}H_{20}O_9$. Zur Darstellung wurde die Loewe'sche Vorschrift nur insofern verändert, dass das Katechin vor der Behandlung mit Essigäther 2 Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es wird immer nur in kleinen, eben mit blossem Auge sichtbaren Nädelchen, die einen schwachen Stich in's Gelbliche besitzen, erhalten. Das Trocknen muss zuerst bei niedriger Temperatur (60 bis 80°), dann längere Zeit bei 110—115° stattfinden.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1874, 113.

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_9$
C	60.85	60.48	60.57
H	4.89	4.96	4.80.

Aus kochendem Wasser krystallisirt die wasserhaltige Verbindung $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
C	49.43	49.47	49.80
H	6.26	6.11	5.93
H^2O	—	—	18.14 17.78.

Gute Dienste leistete uns auch hier die Acetylirung.

Diacetylkatechin, $C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$. Zur Darstellung werden 30 g entwässertes Katechin mit 40 g wasserfreiem Natriumacetat und 60 g Essigsäureanhydrid ¼ Stunde im Kolben in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser gefällt, filtrirt und die feste Masse auf Thonplatten abgesaugt und dort zur Lufttrockene gebracht. Aus der nicht zu stark gesättigten Lösung scheiden sich bei ruhigem Verdunsten — Schütteln bewirkt Verharzung — allmälig schwach gelblich gefärbt schöne Nadeln und Säulen ab, die durch erneutes Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Sie sind wasserfrei.

	Gefunden			Berechnet für $C_{25}H_{24}O_{11}$
C	59.80	59.96	59.86	60.00
H	4.88	5.10	5.07	4.80.

Die Verbindung ist in fast allen nichtwässrigen Lösungsmitteln leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Sie schmilzt bei 129—131° und erstarrt glasig. Mit Eisenchlorid zeigt sie keine Färbung, schwaches Alkali löst sie in der Kälte nicht. In der Hitze wird sie davon zersetzt. Auffallend ist ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure; aus kalter, abgeblasener, rauchender Salpetersäure, die sie löst, wird sie von Wasser unverändert gefällt. Eine Nitroverbindung zu gewinnen gelang nicht, weil Salpetersäure in der Wärme die Verbindung zerstört.

Dichloracetylkatechin, $C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$. Ueberschüssiges Chlor wird in eine kalte, concentrirte Lösung von Acetylkatechin in Eisessig eingeleitet. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird mit Wasser gefällt, auf Porzellan abgesaugt und die lufttrocken gewordene Substanz bei 90—100° nachgetrocknet. Zum Umkrystallisiren verwendet man völlig entwässerten Alkohol und lässt die konzentrirten Lösungen verdunsten. Nach 24 Stunden hatten sich meist schöne Nadeln abgesetzt, die beim Umkrystallisiren seideglänzend und mehrere Millimeter lang erhalten wurden.

	Gefunden				Berechnet f. $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11}$
C	52.95	52.60	—	—	52.72
H	4.21	3.96	—	—	3.86
Cl	—	—	12.60	12.56	12.48.

Dichloracetylkatechin löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, schwer in Aether und schmilzt bei 169°.

Monobromacetkatechin, $C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. Acetylkatechin in Eisessig entfärbt nur sehr wenig Brom, bei 2 Theilen Acetylkatechin auf 1 Th. Brom verschwindet die Farbe nicht mehr. Daher wurde später nur 1 Th. Brom auf 3 Th. Acetylkatechin angewendet. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag gut auf Porzellan, aber nicht in der Wärme getrocknet. Aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die Verbindung in prächtigen, schneeweissen, asbestähnlichen Nadeln, die gegen 120° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{23}BrO_{11}$
C	51.92		51.99
H	4.13		3.64
Br	—	14.06	13.87.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der Chlorverbindung. Mit verdünntem Alkali gekocht, färbt sich die Lösung schön blutroth, wahrscheinlich von einem Oxykatechin, das bei Säurezusatz in gelben Flocken ausfällt und das Beizen zwar nicht gerade schön, aber eigenthümlich anfärbt.

Die vorstehenden Bestimmungen scheinen für das Katechin die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ festzustellen, welche der von Schützenberger und Rack aufgestellten Formel $C_{22}H_{22}O_9$ am nächsten kommt.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

---

183. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf Phenole.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXVI; eingegangen am 25. März 1880.)

Im Jahre 1864 hat M. Fatianoff[1]) durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Kaliumphenolat den Phenyläthylkohlensäureäther als bei 234° siedende, farblose Flüssigkeit erhalten; nach der Gleichung:

$$C_6H_6OK + Cl.COOC_2H_6 = KCl + C_6H_5OCOOC_2H_5.$$

Als ich diese Reaktion auf die Pyrogallussäure anwendete, kam ich zu interessanten Ergebnissen, die mich veranlassten, die Untersuchung auf eine Reihe von Phenolen auszudehnen. Im Folgenden theile ich mit, was ich dabei gefunden habe.

Die Phenolate wurden bereitet durch Vermischen der Phenole mit gepulvertem Kali; hierauf wurde der Chlorkohlensäureäther tropfen-

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1864, 77.

weise hinzugefügt. Die anfangs im allgemeinen stürmische Reaktion wurde bald ruhiger und musste durch Erwämen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden.

Hydrochinon.

Das Produkt der Reaktion ist eine feste Masse. Entzieht man ihr das Chlorkalium durch Wasser, so bleibt ein weisser Körper zurück, der aus absolutem Alkohol in grossen, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 101° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_6$			Analyse I	Analyse II
C_{12}	144	56.69	56.33	56.59
H_{14}	14	5.51	5.33	5.68.

Demnach hat sich der Körper nach der folgenden Gleichung gebildet:

$$C_6H_4(OK)_2 + 2Cl{-}COOC_2H_5 = 2KCl + C_6H_4(OCOOC_2H_5)_2.$$

Dieser Dikohlensäurephenylendiäthyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Kochendes Anilin verändert ihn nicht; Säuren und Alkalien greifen ihn auch beim Erwärmen nicht an.

Resorcin.

Beim Resorcin entsteht neben Chlorkalium ein schweres Oel, das zwischen weiten Temperaturgrenzen übergeht. Hr. E. Custer, der die mühsame Trennung der hier entstehenden Produkte durch fraktionirte Destillation bewerkstelligt hat, war so freundlich mir mitzutheilen, dass sich im wesentlichen der Mono- und Diäthyläther des Resorcins bilden. Hr. Custer hat durch die Wage nachgewiesen, dass schon während der Reaktion die ganze Kohlensäure des Chlorkohlensäureäthers entweicht.

Brenzcatechin.

Auch hier entsteht ein Oel, dasselbe geht bei der Destillation unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage zu einem weissen Körper, der aus absolutem Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 118° schmelzen. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_7H_4O_3$:

	Berechnet für $C_7H_4O_3$		Analyse
C_7	84	61.79	61.82
H_4	4	2.92	3.17

Die Bildung des Körpers wird durch diese Formel veranschaulicht:

$$C_6H_4(OK)_2 + 2Cl{-}COOC_2H_5 = 2KCl + (C_2HO_5)_2CO_3 + C_6H_4CO_3.$$

Mit der angenommenen Zusammensetzung steht das Verhalten des Körpers zu Orthotoluidin im Einklang. Wird er mit diesem eine halbe Stunde lang gekocht, so scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech den Geruch der Cyanate entwickeln und bei 241° schmelzen, nachdem sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt worden sind. Sie erweisen sich dadurch als Diorthotolylharnstoff. Wird das überschüssige Toluidin nach dem Ansäuern mit Aether geschüttelt, so hinterlässt dieser farblose Prismen, die bei 102° schmelzen und sich auch in jeder Beziehung als Brenzcatechin erweisen.

Der Diorthotolylharnstoff hat sich also nach dieser Gleichung gebildet:

$$C_6H_4CO_2 + 2CH_3C_6H_4NH_2 = C_6H_4(OH)_2 + CO(NHC_7H_7)_2.$$

Pyrogallussäure.

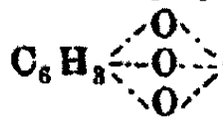
Das bei der Einwirkung erhaltene, braune Oel wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und dann destillirt. Zwischen 250—80° ging eine Flüssigkeit über, die rasch zu einem weissen Körper von aromatischem Geruch erstarrte. Der grösste Theil des Kolbeninhaltes verkohlt bei der Destillation, weshalb die Ausbeute stets eine schlechte war.

Der Körper löst sich leicht in absolutem Alkohol und fällt in perlmutterglänzenden Schuppen aus, die nach mehreren Krystallisationen bei 105° constant schmelzen. Die Analyse lieferte Werthe, welche auf die Formel $C_9H_8O_4$ führen:

	Berechnet für $C_9H_8O_4$		Analyse I	Analyse II	Analyse III
C_9	108	60.00	60.31	59.84	59.88
H_8	8	4.45	4.85	4.99	5.04.

Erinnert man sich an das oben mitgetheilte Verhalten des Resorcins und Brenzcatechins, so wird die Bildung des Körpers nach folgender Gleichung sehr einleuchtend:

$$C_6H_3(OK)_3 + 3Cl\cdots COOC_2H_5 = 3KCl + CO_2 + (C_2H_5)_2 = CO_3$$



$$C_5H_2.$$

Der Körper wäre demnach ein Aether der vierbasischen Kohlensäure. Dieser Voraussetzung entspricht sein Verhalten gegen Aminbasen, mit welchen er beim Kochen sehr leicht und schnell Harnstoffe liefert. Dieselben wurden besonders erkannt durch den Geruch der Cyanate, den sie beim Erhitzen entwickeln, am Schmelzpunkt und durch die Analyse. Ich stellte so dar Carbanilid, Diorthotylharnstoff, Dibromphenylharnstoff u. s. w.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Nun giebt allerdings der Orthokohlensäureäthyläther, wie A. Hofmann [1]) gezeigt hat, mit Ammoniak nicht Harnstoff, sondern Guanidin. Ich habe mich aber durch den Versuch überzeugt, dass Anilin mit dem Orthokohlensäureäthyläther Carbanilid bildet. Die Einwirkung erfolgt hier erst bei 280° im zugeschmolzenen Rohr; die beim Erkalten reichlich ausgeschiedenen Nadeln schmolzen bei 235°. Sie wurden umkrystallisirt und analysirt, wobei sie die auf die Formel des Carbanilids stimmenden Werthe gaben:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$		Analyse
C_{13}	156	73.59	73.56
H_{12}	12	5.66	6.01.

Für die oben angenommene Constitution des Körpers spricht auch, dass er durch concentrirte Salzsäure (bei 200°) in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Chloräthyl zerlegt wird. Natronlauge verseift ihn schon in der Kälte unter Bräunung (Pyrogallussäure) und Abspaltung von Kohlensäure: die Nachweisung von Alkohol wurde nicht versucht.

Die Einwirkung des Anilins auf den Körper geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_3\begin{Bmatrix}O\\O\\O\end{Bmatrix}C\text{---}O\text{---}C_2H_5 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_3\begin{Bmatrix}OH\\OH\\OC_2H_5\end{Bmatrix} + CO\begin{Bmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5.\end{Bmatrix}$$

Dementsprechend gab die Reaktionsmasse mit Eisenoxydulsalz die dem Pyrogallussäureäthyläther [2]) (allerdings auch der Pyrogallussäure) eigenthümliche Reaktion.

Phloroglucin.

Das Phloroglucin stellte ich nach der von Barth und Schreder [3]) kürzlich angegebenen Methode dar. In reinem Zustande schmolz es bei 206°.

Durch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers erhielt ich daraus einen steifen Syrup, der nicht fest wurde und sich bei der Destillation zersetzte. Ich konnte ihn auf keine Weise in eine für die Analyse geeignete Form bringen. Gegen Aminbasen verhält er sich wie der Körper aus Pyrogallussäure; er könnte mit diesem isomer sein.

Orthokresol.

Wird das bei der Reaktion entstandene Oel wiederholt mit concentrirter Natronlauge geschüttelt und dann mit Wasser gewaschen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 107.
[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte XI, S. 797.
[3]) L. Barth und J. Schreder, diese Berichte XII, S. 417 und 503.

so erhält man es durch Destillation sofort rein als bei 235—37° siedende, dünne, schwach gelbe Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch.

Die Analyse bestätigt die Bildung des erwarteten Tolyläthylkohlensäureäthers:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$		Analyse
C_{10}	120	66.66	66.38
H_{12}	12	6.66	6.76.

Metakresol.

Auf dieselbe Weise wie beim Orthokresol erhält man hier eine bei 245—47° siedende Flüssigkeit, die nach der ersten Destillation farblos ist, bei weiterem Destilliren aber bräunlich wird durch theilweise Zersetzung; daher auch die Analysen nicht gut stimmen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$		Analyse			
			I	II	III	IV
C_{10}	120	66.66	67.09	67.19	67.30	67.30
H_{12}	12	6.66	6.84	6.96	6.81	6.77.

Wonach der Körper, wie der vorige, diese Zusammensetzung hat:

$$CH_3 \cdots C_6H_4 \cdots OCOOC_2H_5.$$

Parakréosol.

Aus Parakresol erhält man ganz auf dieselbe Weise eine bei 245° siedende, dünne, gelbe Flüssigkeit von dem Geruch der beiden vorigen. Die Analyse erweist sie als isomer mit denselben:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$	Analyse
C	66.66	66.53
H	6.66	6.68.

Die drei isomeren Körper entstehen in reichlicher Menge; sie werden von Alkalien auch beim Erwärmen nicht verändert.

Orcin.

Ein bei der Reaktion gebildetes, steifes Oel lässt nach der Destillation in der Kälte einen festen Körper ausfallen; derselbe ist in absolutem Alkohol schwer löslich und fällt in gelblichen Nadeln aus, die bei 195° schmelzen, wobei sie sich zersetzen. Die Analysen weisen auf die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ hin:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$		Analyse	
			I	II
C_{15}	180	70.31	70.86	70.09
H_{12}	12	4.69	5.13	4.98.

Ich denke mir den Körper aus einer ursprünglich gebildeten Verbindung:

$$CH_3C_6H_3(OCOOC_2H_5)_2,$$

nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$2CH_3C_6H_3(OCOOC_2H_5)_2 = CO_2 + 2(C_2H_5)_2CO_2$$
$$+ CH_3C_6H_3\langle O \rangle C \langle O \rangle C_6H_3CH_3.$$

In der That entwickelt sich bei der Reaktion reichlich Kohlensäure.

Die Menge dieses Körpers war gegenüber den flüssigen Produkten sehr gering. Diese letzteren siedeten zwischen 90—360° unter beträchtlicher Zersetzung. Aus ihnen ein chemisches Individuum zu isoliren war mir nicht möglich.

β-Naphtol.

Aus β-Naphtol erhielt ich eine weisse, talgartige Masse, die ausser in Wasser in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Nach dem Verdunsten derselben hinterbleibt sie als Oel, das bald fest, aber nicht krystallinisch wird. Ich reinigte den Körper durch Destillation, die er, ohne sich zu verändern, erträgt, indem er bei 298—301° übergeht. Das Destillat ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bald zu der erwähnten, weissen, amorphen Masse erstarrt. Diese schmilzt schon durch die Wärme der Hand. Sei besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{25}H_{24}O_4$:

	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_4$		Analyse I	Analyse II	Analyse III
C_{25}	300	77.32	76.69	77.13	77.44
H_{24}	24	6.19	6.04	6.00	6.48.

Auch hier erleidet also der ursprünglich gebildete Körper $C_{10}H_7OCOOC_2H_5$ Zersetzung und zwar nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_7OCOOC_2H_5 = CO_2 + (C_{10}H_7O)_2 = C = (OC_2H_5)_2.$$

Wie die bei der Reaktion auftretende Kohlensäure beweist, tritt diese Zersetzung im Augenblicke der Bildung des Körpers ein.

Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt, zerfällt der Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther in Naphtol, Kohlensäure und Chloräthyl.

Anilin wirkt nur sehr schwer auf den Aether ein. Die beiden Körper wurden im Schiessrohre während 8 Stunden auf 300° erhitzt; es bildete sich dabei eine kleine Menge Carbanilid, das durch die Cyanatprobe und den Schmelzpunkt erkannt wurde.

Der Aether hat einen schwachen, sehr angenehmen, aromatischen Geruch; er wird auch in der Wärme von Alkalien nicht angegriffen. An der Luft wird er allmählich bräunlich.

α-Naphtol.

Das Produkt der Reaktion ist ein fleischfarbenes Oel. Zur Entfernung von überschüssigem Naphtol wird es mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen. Es erstarrt schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit zu einem Haufwerk von grossen Krystallen, die bei 31° schmelzen. Diese sind leicht in kaltem, absoluten Alkohol löslich: setzt man dieser Lösung so viel Wasser zu, dass eine bleibende Emulsion entsteht, so scheiden sich in der Kälte grosse, rhombische Tafeln ab, die farblos sind und ebenfalls bei 31° schmelzen. Die Analyse erweist sie als Naphtyläthylkohlensäureäther: $C_{10}H_7OCOOC_2H_5$:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$		Analyse
C_{13}	156	72.22	72.07
H_{12}	12	5.56	5.80.

Beim Kochen erleidet dieser Aether eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung; erhitzt man ihn in einem langhalsigen Kolben, so destillirt Alkohol über; derselbe wurde durch die Jodoformreaktion nachgewiesen. Das Jodoform wurde am Geruch, der Krystallform und dem Schmelzpunkt erkannt. Gleichzeitig mit dem Alkohol entweicht Kohlensäure. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu gelben Prismen, die in absolutem Alkohol sehr schwer löslich sind und daraus in feinen, verfilzten, schwefelgelben Nadeln krystallisiren. Neben jenen Prismen findet sich im Kolben viel Naphtol. Der gelbe Körper schmilzt bei 240° und lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{21}H_{12}O_2$		Analyse	
			I	II
C_{21}	252	85.13	84.75	85.39
H_{12}	12	4.05	4.18	4.51.

Auf Grund dieser Thassachen erkläre ich mir die Bildung des Körpers nach folgenden Gleichungen:

Erste Phase:

$$2C_{10}H_7OCOOC_2H_5 = (C_{10}H_7)_2CO_3 + (C_2H_5)_2CO_3.$$

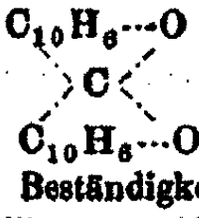
Zweite Phase:

$$(C_{10}H_7)_2CO_3 + C_{10}H_7OCOOC_2H_5 = (C_{10}H_6)_2CO_2 + C_{10}H_7OH + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Da ich den Kohlensäurediäthyläther unter den Spaltungsprodukten nicht aufgefunden habe, so nehme ich neben der letzten Reaktion noch die folgende an:

$$(C_{10}H_7)_2CO_3 + (C_2H_5)_2CO_3 = (C_{10}H_6)_2CO_2 + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Dem gelben Körper käme hiernach diese Constitution zu:



Damit steht die grosse Beständigkeit desselben gegen Alkalien im Einklang; die stärkste Kalilauge greift ihn bei tagelangem Erhitzen auf 280° nicht an. Selbst schmelzendes Kali zersetzt ihn nur langsam zu Naphtol und Kohlensäure.

Die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Naphtolkern ist unter Umständen, wie sie hier vorliegen, bisher unerhört. Es wäre daher erwünscht gewesen, die angenommene Molekulargrösse durch die Dampfdichte zu bestätigen. Ich musste auf diese Controle verzichten, da der Körper nicht unzersetzt flüchtig ist.

Berlin, März 1880.

---

184. Hermann Lönnies: Ueber die γ-Sulfoisophtalsäure und die γ-Oxyisophtalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.[1]]

(Eingegangen am 27. März 1880.)

Ich hatte die Untersuchung der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isophtalsäure entstehenden Sulfosäure und der ihr entsprechenden Oxysäure unternommen und fast zum Abschluss gebracht, als in dem 5. Heft dieser Berichte, 491, eine denselben Gegenstand behandelnde Arbeit von K. Heine veröffentlicht wurde.

---

[1]) Ich muss hier eine kleine Ungenauigkeit berichtigen, welche sich in die letzte Mittheilung von Remsen (Diese Berichte XIII, 350) eingeschlichen hat. Derselbe schreibt: „Da ich mir früher ausdrücklich das Studium der Sulfoisophtalsäure vorbehalten habe (Diese Berichte XI, 2088), so ist es schwer einzusehen, wie Jacobsen dazu kommt, dasselbe Studium zu unternehmen“. Bei mir heisst es hingegen (Diese Berichte XII, 2319) „Einer meiner Schüler beschäftigt sich mit ihrer (der Sulfoisophtalsäure) Darstellung aus Isophtalsäure und Schwefelsäure. Sie wird vermuthlich in ihren Eigenschaften von Remsen's vermeintlicher Sulfosäure sehr auffallend verschieden sein“. Hieraus und aus dem ganzen weiteren Zusammenhange ist deutlich genug zu entnehmen, dass die „Darstellung“ der 1, 3, 4 Sulfoisophtalsäure, falls diese auf dem angegebenen Wege allein oder neben ihren Isomeren erhalten werden konnte, nur die Vergleichung mit der von Remsen beschriebenen „vermeintlichen“ Sulfoisophtalsäure zum Zweck hatte. Für den Fall der Uebereinstimmung wurde ihr weiteres Studium weder von meiner, noch von einer andern Seite in Aussicht gestellt. In dem mir wahrscheinlichen Falle vollständiger Verschiedenheit würde die Säure allerdings auch näher untersucht worden sein, eben um möglichst deutlich zu zeigen, dass Remsen's vermeintliche Sulfoisophtalsäure eine ganz andere Säure sei. Die Untersuchung der faktisch aus Schwefelsäure und Isophtalsäure entstehenden 1, 3, 5 Oxyisophtalsäure wird Remsen durch seinen Vorbehalt, der sich nur auf die eine, bestimmte, von ihm beschriebene Säure bezieht, vollends nicht allen übrigen Chemikern haben verschliessen wollen.

O. Jacobsen.

Da Abweichungen zwischen Heine's und meinen Beobachtungen nicht bestehen, bleibt mir jetzt nur übrig, von den letzteren diejenigen zusammenzufassen, durch welche die von Heine gemachten eine Ergänzung erfahren.

Die γ-Sulfoisophtalsäure, $C_6H_3(S\overset{1}{O_3}H).(C\overset{3.5}{O_2}H)_2 + 2H_2O$, stellte ich nicht, wie Heine, in gelinder Wärme mittelst Schwefelsäureanhydrid dar, sondern indem ich die reine, gut krystallisirte Isophtalsäure mit der vierfachen Menge stark rauchender Schwefelsäure sechs Stunden lang auf 200° erhitzte.

Wird die so erhaltene, braune Lösung vorsichtig mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt, so scheidet sich zunächst der nicht angegriffene Theil der Isophtalsäure aus, bei weiterem Erkalten aber erstarrt fast die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der durch Absaugen leicht von der Mutterlauge befreit werden kann. Durch Auflösen in wenig Wasser trennt man die Sulfosäure von der unangegriffenen Isophthalsäure und bringt ihre Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure wieder zur Krystallisation. Diese Darstellung der von Heine nur in Form eines dickflüssigen Syrups erhaltenen Sulfosäure gründet sich darauf, dass diese, ähnlich wie die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe, in Wasser äusserst leicht, in verdünnter Schwefelsäure aber verhältnissmässig schwer löslich ist.

Die Säure krystallisirt sehr gut in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen. Bei einiger Sorgfalt erhält man sie leicht in wohlausgebildeten, vierseitigen, schiefen, rhombischen Säulen von mehr als 3 mm Durchmesser.

Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie hygroskopisch und können an sehr feuchter Luft zerfliessen; schon bei 60—70° aber verwittern sie, indem sie, ohne zu zerfallen, von der Oberfläche beginnend, undurchsichtig werden.

Werden kleine Mengen der entwässerten Säure ziemlich schnell erhitzt, so schmelzen sie unter Bräunung plötzlich bei 257—258°. Beim langsamen Erhitzen etwas grösserer Mengen tritt schon gegen 220° unter allmäliger Zersetzung, aber ohne Färbung, eine theilweise Verflüssigung ein.

Das dreibasische Baryumsalz, $[C_6H_3.SO_3.(CO_2)_2]_2Ba_3 + 8H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in schönen, wawellitartigen Gruppen flacher, seideglänzender Nadeln.

Das dreibasische Kaliumsalz ist äusserst leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt in derben, wasserhaltigen Prismen.

Das primäre Kaliumsalz erhielt ich, ganz den Angaben von Heine entsprechend, in langen Nadeln, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Mit der Lösung des reinen, dreibasischen Natriumsalzes gaben die verschiedenen Metallsalze die folgenden Reaktionen:

Die Salze von Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Silber, sowie Quecksilberchlorid verursachten keine Fällung.

Durch eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde ein sehr schön in feinen, langen Nadeln krystallisirendes Salz gefällt.

Kupfersalze gaben nur in concentrirter Lösung einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag, Bleisalze eine sehr schwer lösliche, krystallinische Ausscheidung. Durch Eisenchlorid entstand ein brauner, amorpher, ganz unlöslicher Niederschlag. Das primäre sulfoisophtalsaure Kalium wird durch Eisenchlorid nicht gefällt, aber beim Kochen scheidet sich allmälig das dreibasische Eisensalz aus.

Die γ-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3.SO_3H.(CO_2H_2)_2+2H_2O$, wurde, ganz wie von Heine, durch Schmelzen des gut krystallisirten, primären Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Den von Heine erwähnten Einfluss eines länger fortgesetzten Schmelzens habe ich nicht wahrgenommen, sondern auch in diesem Falle nur die mit Eisenchlorid keine rothe Färbung gebende γ-Oxyisophtalsäure erhalten, falls von reinem primären Kaliumsalz ausgegangen wurde. Auch der nachträglich angestellte Versuch, fertige γ-Oxyisophtalsäure durch längeres Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in der angegebenen Weise zu verändern, ist mir nicht gelungen.

Meine γ-Oxyisophtalsäure entsprach durchaus der Beschreibung von Heine. Die Säure unterscheidet sich von den andern beiden Oxyisophtalsäuren ausser durch das Fehlen der Eisenreaktion sehr auffällig durch eine viel grössere Löslichkeit in heissem Wasser, während in der Kälte auch diese Säure sehr schwer löslich ist. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei langer Nadeln.

Eine durch Titriren ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab, dass die Säure bei 5° 3280 Th. Wasser zur Lösung bedurfte.

Den Schmelzpunkt der entwässerten Säure fand ich bei 288° (corrig.). Noch unter dieser Temperatur begann die Säure zu sublimiren.

Bei mehrstündigem Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure auf 210° wurde, wie zu erwarten stand, durchaus keine Kohlensäure abgespalten; bei der Destillation mit Kalk aber entstand Phenol. Eine partielle Kohlensäureabspaltung und Bildung von Metaoxybenzoësäure habe ich durch Erhitzen mit Kalk auf 330—350° vergeblich herbeizuführen gesucht.

Die Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid nur eine gelbbraune, durchaus nicht rothe Färbung.

In der Lösung der dreibasischen Alkalisalze erzeugt Eisenchlorid einen amorphen, rostbraunen Niederschlag, der selbst in

heissem Wasser fast unlöslich, in überschüssigem Reagens aber ziemlich leicht löslich ist, Chlorbaryum nach kurzer Zeit einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, schwefelsaure Magnesia auch bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak keine Fällung. Durch schwefelsaures Kupfer entsteht ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Eigenthümlich ist die Fällung durch Zinksalze, insofern bei nicht zu concentrirten Lösungen erst nach langer Zeit ein aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag sich bildet, der aber, einmal ausgeschieden, fast unlöslich ist. Die durch salpetersaures Silber entstehende Fällung ist amorph, auch in verdünnter Essigsäure unlöslich, die durch essigsaures Blei hervorgerufene krystallinisch und leicht löslich in Essigsäure.

Die Untersuchungen von Heine und mir zeigen, dass sowohl in gelinder Wärme, wie bei 200° aus Isophtalsäure durch Schwefelsäureanhydrid, resp. durch rauchende Schwefelsäure, wesentlich nur die γ-Sulfoisophtalsäure entsteht. Ich muss indess in dieser Beziehung erwähnen, dass, wenn nicht das reine primäre Kaliumsalz der letzteren, sondern die rohe Sulfosäure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen wurde, eine Oxysäure entstand, welche sich mit Eisenchlorid sehr merklich kirschroth färbte. Diese Eigenschaft concentrirte sich beim Umkrystallisiren der rohen Oxysäure in der Mutterlauge. Da auf die Reinigung der angewandten Isophtalsäure die äusserste Sorgfalt verwendet war, glaube ich annehmen zu müssen, dass eine der beiden andern Oxyisophtalsäuren, und zwar, nach der grösseren Löslichkeit zu schliessen, die β-Oxyisophtalsäure in geringer Menge neben der γ-Säure entstanden war. Möglicherweise bildet sich also unter den von mir eingehaltenen Bedingungen neben der γ-Sulfoisophtalsäure eine Spur der entsprechenden β-Säure.

Die Färbung, welche jene rohe Oxysäure mit Eisenchlorid liefert, war die Ursache, dass nach einem Vorversuch die Bildung der α-Sulfoisophtalsäure (1, 3, 4) auf diesem Wege für wahrscheinlich gehalten wurde.

Ich bin nunmehr beschäftigt, diese letztere Säure durch Oxydation der α-Metaxylolsulfonsäure darzustellen.

---

185. Emil Fischer u. H. Troschke: Ueber Amarin und Lophin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. März 1880.)

Die zahlreichen, experimentellen Untersuchungen, welche das Amarin und Lophin seit ihrer Entdeckung durch Laurent zum Gegenstande hatten, haben nur wenige Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution geliefert. Aus dem reichlichen, literarischen Material

ist in dieser Beziehung ausser den Bildungsweisen beider Basen nur Folgendes hervorzuheben:

Das Amarin hat die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ und ist eine einsäurige Base (Laurent, Fownes). Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert es reichliche Mengen von Benzoësäure (Fownes[1]). Es enthält eine Imidogruppe, weil es durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin verwandelt wird (Borodin[2]). Ausserdem scheint noch eine zweite Imidogruppe vorhanden zu sein, da sich nach Borodin mindestens 2 Atome Wasserstoff durch Aethyl ersetzen lassen. Das von ihm beschriebene Diäthylamarin[3]) ist indessen keineswegs so sicher als einfache tertiäre Base charakterisirt, dass man diese Schlussfolgerung ohne Weiteres anerkennen dürfte.

Das Lophin besitzt nach den besten Analysen die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2$ (Fownes), welche durch die später mitgetheilten Resultate bestätigt wird. Ueber die Constitution seiner Stickstoffgruppen kann man sich trotz der Aethylirungsversuche von Kühn[4]) keine bestimmte Ansicht bilden.

In alkoholischer, alkalischer Lösung erleidet dasselbe bereits durch den atmosphärischen Sauerstoff eine langsame Oxydation zu Benzoësäure.[5])

Aus allen diesen Angaben erfährt man über die Struktur beider Basen nicht viel mehr, als sich aus der Synthese und Analyse allein folgern lässt; selbst die Beziehungen derselben zu einander sind völlig unklar, da alle Reaktionen, welche vom Amarin zum Lophin führen, erst bei höherer Temperatur stattfinden und keineswegs glatt verlaufen. Wir haben deshalb die experimentelle Untersuchung dieser in mancher Beziehung interessanten Verbindungen wieder aufgenommen und theilen in Folgendem die ersten Resultate der Arbeit schon jetzt mit, weil der Eine von uns verhindert ist, weiter daran Theil zu nehmen.

Ueberführung von Amarin in Lophin.

Nach den analytischen Resultaten älterer Untersuchungen unterscheidet sich das Amarin $C_{21}H_{18}N_2$ von dem Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoff. Man durfte darnach erwarten, dass sich die erste Base durch gemässigte Oxydation in die zweite umwandeln lasse. Dies gelingt in der That bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäure.

Das zu diesen Versuchen verwandte Amarin war nach der Methode von Bertagnini aus Hydrobenzamid gewonnen und von dem stets

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 368.
[2]) Diese Berichte VIII, 983.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 110, 84.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 122, 325.
[5]) Radziszewski, diese Berichte X, 70.

in kleiner Menge beigemengten Lophin durch mehrmaliges Lösen in sehr verdünnter Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak vollständig getrennt.

Versetzt man eine kalte, schwach essigsaure Lösung der Base mit Chromsäure, so bildet sich ein dichter, gelber Niederschlag eines Chromats, welches in Wasser fast unlöslich ist und nach einer Chrombestimmung die Formel des dichromsauren Amarins

$$[C_{21}H_{18}N_2]_2H_2Cr_2O_7 \text{ hat.}$$

	Gefunden	Berechnet
Cr	12.77	12.91.

Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird dasselbe langsam aber vollständig in Chromsäure und Amarin gespalten. Wird dieses Salz in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht, so bilden sich neben Chromoxyd beträchliche Mengen von Lophin. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Wasser neben unverändertem, chromsauren Amarin ab, von welchem es durch mehrmalige Behandlung des Niederschlags mit Alkalien und durch Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure leicht getrennt werden kann.

Oxydation von Lophin.

Durch energische Oxydationsmittel wird das Lophin leicht und vollständig gespalten; je nach den Bedingungen entstehen verschiedene Zersetzungsprodukte.

Nach den Beobachtungen von **Radziszewski** wird die Base in alkoholischer, alkalischer Lösung bereits durch den atmosphärischen Sauerstoff langsam zu Benzoësäure und Ammoniak oxydirt. Viel einfacher gestaltet sich der Vorgang bei der Behandlung von Lophin mit Chromsäure in essigsaurer Lösung. Es zerfällt alsdann glatt in Benzamid und Dibenzamid nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}N_2 + H_2O + 2\,O = C_6H_5.CO.NH_2 + (C_6H_5.CO)_2NH.$$

1 Th. Base wird in 8 Th. Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4 Th. Chromsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf 100° ist die Oxydation beendet. Aus der mit dem doppelten Volumen heissen Wassers verdünnten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 148° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_2N$ haben. (Gefunden N 6.25, Berechnet N 6.22.) Die Substanz ist identisch mit dem von **Landolt** und **Baumert**[1]) entdeckten und später von **Barth** und **Senhofer**[2]) nochmals als neu beschriebenen Dibenzamid.

Eine Verschiedenheit zeigte sich nur im Schmelzpunkte, welchen wir bei 148° fanden, während **Landolt** und **Baumert** 138° und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 111, 6.
[2]) Diese Berichte IX, 975.

Barth und Senhofer 144° angeben. Das Dibenzamid zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien zunächst glatt in Benzoësäure und Benzamid, welches später in der bekannten Weise weiter zerlegt wird, so dass schliesslich nur die von Barth und Senhofer beobachteten Zersetzungsprodukte Ammoniak und Benzoësäure restiren. Die von dem Dibenzamid, abfiltrirte, essigsaure Mutterlauge enthält noch beträchtliche Quantitäten dieser Substanz und ausserdem die Gesammtmenge des gleichzeitig gebildeten Benzamids. Beide Verbindungen lassen sich nach dem Abstumpfen der Säure mit Ammoniak durch Aether extrahiren und durch kalte Natronlauge leicht trennen. Die Zersetzung des Lophins in diese beiden Amide ist ein nahezu quantitativer Process.

Dieselben Zersetzungsprodukte erhält man bei dem gleichen Verfahren aus Amarin, welches dabei wahrscheinlich zunächst in Lophin übergeht.

Lophindisulfosäure.

Lophin wird von concentrirter Schwefelsäure zuerst als Sulfat gelöst und bei höherer Temperatur in eine Disulfosäure verwandelt. Zur Darstellung derselben erhitzt man 1 Th. Base mit 5 Th. englischer Schwefelsäure kurze Zeit auf 160—170°, bis eine Probe sich in überschüssigem Alkali klar löst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Sulfosäure als weisse, flockige Masse ab, welche filtrirt und zur Reinigung in das schwerlösliche, saure Natronsalz verwandelt wird. Letzteres scheidet sich in feinen, weissen Nadeln ab, wenn man die Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge in der Hitze mit Essigsäure schwach ansäuert und langsam erkalten lässt.

Bei 100° getrocknet, hat es die Formel $C_{21}H_{14}N_2(SO_3)_2NaH + 2H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
Na	4.51	4.4	4.48
SO_3	31.41		31.12.

Bei längerem Erhitzen auf 200° verliert es 7.3 pCt. H_2O (berechnet 7 pCt. H_2O) und das getrocknete Salz enthielt 33.4 pCt. SO_3 (berechnet 33.47).

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Alkalien und Ammoniak leicht löslich. Durch Zersetzung mit Mineralsäuren liefert es die in Wasser und Alkohol ebenfalls sehr schwer lösliche, freie Sulfosäure. Letztere zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der aromatischen Sulfosäuren, unterscheidet sich von denselben jedoch in bemerkenswerther Weise durch ihre Beständigkeit gegen Salzsäure und ihre Unbeständigkeit gegen Reduktionsmittel. Von concentrirter Salzsäure wird sie, selbst beim längeren Erhitzen auf 200°, nicht angegriffen; um so leichter wird sie in alkalischer Lösung durch Na-

triumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt. Eine ähnliche Reduktion ist bisher bei keiner aromatischen Sulfosäure beobachtet worden, und wir haben uns selbst durch besondere Versuche überzeugt, dass auch die komplicirteren Sulfosäuren der Amidobasen, die Sulfanilsäure, Rosanilinsulfosäure u. s. w. keine derartige Zersetzung durch Natriumamalgam erleiden. Es gewinnt dadurch den Anschein, dass die vorliegende Lophinverbindung die Sulfogruppen nicht im aromatischen Kerne, sondern in der stickstoffhaltigen Seitengruppe enthält.

Lophin und Brom.

Die Base wird, wie schon Laurent beobachtet hat, von Brom leicht gelöst. Auf Zusatz von Ligroin scheidet sich ein langsam erstarrendes, rothes Oel aus, welches indessen kein einheitlicher Körper zu sein scheint.

Ein schöneres Produkt erhält man beim Auflösen von Lophinbromhydrat in reinem Brom, wobei nur eine geringe Entwickelung von Bromwasserstoff erfolgt. Lässt man das überschüssige Brom rasch verdunsten und versetzt den Rückstand mit Ligroin, so scheidet sich ein dickes Oel ab, welches nach kurzer Zeit zu einer dunkelroth gefärbten, krystallinischen Masse erstarrt. Dasselbe wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mehrmals mit leicht flüchtigem Ligroin gewaschen und nach raschem Trocknen im Vacuum analysirt. Das Produkt enthielt 65.2 pCt. Brom, wonach dasselbe eine Verbindung von Lophinbromhydrat mit 6 Atomen Brom $C_{21}H_{16}N_2Br_6, HBr$, welche 65.3 pCt. Brom verlangen würde, zu sein scheint. Wir legen auf diese Formel jedoch keinen besonderen Werth, weil die Substanz ausserordentlich unbeständig ist; dieselbe verliert bereits bei gewöhnlicher Temperatur den grössten Theil ihres Broms. In warmem Alkohol löst sie sich sehr leicht unter Zersetzung mit dunkelrother Farbe, versetzt man diese Lösung mit Kalilauge und Wasser, so fällt ein weisser, brombaltiger Körper aus, der aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirt.

Dampfdichte des Lophins.

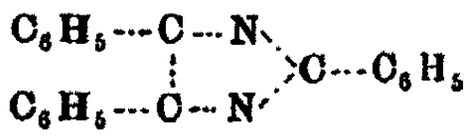
Das Lophin besitzt die einfache Molekularformel $C_{21}H_{16}N_2$, wie die Bestimmung seiner Dampfdichte gezeigt hat. Dieselbe wurde nach der neuen, schönen Methode von V. Meyer im Stickgas und im Bleibade ausgeführt. Die dazu verwandte Base war durch Destillation im Kohlensäurestrom gereinigt.

	Gefunden	Berechnet
Dichte	9.8	10.28.

Gegen Reduktionsmittel ist das Lophin ausserordentlich beständig. Selbst beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem

Phosphor auf 220° bleibt es unverändert. Die von uns bezweckte Umwandlung in Amarin scheint auf diesem Wege nicht möglich zu sein, da auffallenderweise das letztere, mit Jodwasserstoff über 200° erhitzt, umgekehrt unter Verlust von Wasserstoff in Lophin übergeht.

Aus den vorliegenden Versuchen lässt sich mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass das Lophin keine diphenylartige Bindung, sondern drei intakte Phenylreste enthält. Es bleibt mithin eine aus 3 Kohlenstoff-, 2 Stickstoff- und 1 Wasserstoffatomen bestehende Seitengruppe übrig. In dieser Gruppe sind alle drei Kohlenstoffatome an Stickstoff gebunden, wie die gleichzeitige Entstehung von Dibenzamid und Benzamid bei der Oxydation beweist. Aus einer einfachen Betrachtung folgt dann weiter, dass zwei Kohlenstoffatome miteinander, ähnlich wie im Dibenzyl oder Stilben, verkettet sein müssen. Die auffallende Beständigkeit der ganzen Gruppe macht es schliesslich ziemlich wahrscheinlich, dass man es hier mit einem geschlossenen Ringe aus drei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen zu thun hat, wie es durch das Schema



veranschaulicht wird.

Ueber die Stellung des letzten Wasserstoffatoms und über die weiteren Bindungsverhältnisse in diesem Ringe gestatten die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate kein sicheres Urtheil. Jedenfalls bleiben in demselben vier freie Affinitäten resp. zwei doppelte Bindungen, welche die leichte Addition von Brom ungezwungen erklären würden.

In dem Amarin scheint ein ähnlicher Kern mit zwei Wasserstoffatomen mehr enthalten zu sein.

---

186. F. Fittica: Ueber das vierte Mononitrophenol.

(Eingegangen am 29. März 1880.)

Auf der Naturforscherversammlung in Baden-Baden habe ich eine kurze Mittheilung über ein neues (viertes) Mononitrophenol gemacht.

Obwohl ich bei dieser Gelegenheit die Mittheilung ausdrücklich als eine vorläufige bezeichnet und daher die Versammlung gebeten mir den Gegenstand zur ausführlichen Untersuchung noch eine Weile zu belassen, sowie besonders hervorgehoben habe (im mündlichen Vortrage), dass ich den Siedepunkt des neuen Körpers noch nicht hätte bestimmen können, dass er mir aber gegen 190° zu sieden

„scheine“ — so hat nichtsdestoweniger S. Natanson[1]) die Untersuchung aufgenommen und ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass das vermeintliche, neue Produkt nichts anderes als das bekannte Orthonitrophenol sei.

Die Schwierigkeit in der Darstellung der neuen, von mir untersuchten Körper, deren Existenz der Benzolhypothese widerspricht, habe ich bereits bei Gelegenheit der Abhandlung „über Nitrobenzoësäuren“[2]) hervorgehoben. Uebereinstimmend mit meiner Hypothese[3]) habe ich damals gezeigt, dass nicht allein ganz bestimmte Temperaturbedingungen dazu eingehalten werden müssen, sondern, dass auch die Körper bei ihrer Bildung nicht unnöthig lange mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung bleiben dürfen, widrigenfalls ihre Umwandlung in eine der drei bekannten Reihen Benzoldiderivate erfolgt. Aus dem letzteren Grunde ist wohl das negative Resultat von Natanson zu erklären, welcher das Reaktionsprodukt 4 bis 5 Stunden lang mit der verwendeten Schwefelsäure in Berührung liess; ganz abgesehen davon, dass er zur Reindarstellung seines Körpers ganz andere Wege wie ich einschlug.

Wenn man ein Gemenge von 25 g Phenol, 25 g Aethylnitrat und 25 g Aethyläther[4]) langsam eintropfen lässt in eine auf 50° abgekühlte Mischung von 80 g Wasser und 160 g concentrirter Schwefelsäure und dafür Sorge trägt, dass die Temperatur der Masse dabei nicht unter 45° sinkt und nicht über 50 bis 52° steigt, so erhält man ein Gemenge von Ortho-, Para- und dem neuen Nitrophenol, letzteres in Verbindung mit Phenol. Zur Gewinnung desselben giesst man (ohne dass man nach dem vollendeten Eintragen das Ganze noch in die Wärme stellt) in Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen, wonach man in der Vorlage nach zunächst übergegangenem und entferntem Aether eine wässrige Flüssigkeit und einen festen Körper erhält. Dieser besteht aus Orthonitrophenol, während die Lösung die Verbindung der neuen Substanz mit Phenol einschliesst. Nach dem Ausziehen derselben mit Aether und Abdunsten des letzteren lässt sich das hinterbleibende Oel fraktioniren, wodurch zunächst überschüssiges Phenol entfernt wird. Der bei 191 bis 193° siedende Antheil lieferte folgende analytische Daten:

I. 0,2219 g gaben 61,69 pCt. CO_2 und 5,23 pCt. H_2O
II. 0,2944 g gaben 61,60 pCt. CO_2 und 5,03 pCt. H_2O
(Berechnung für $OH C_6 H_4 NO_2 . C_6 H_5 OH$: C = 61,80 pCt., H = 4,72 pCt.)

---

[1]) Diese Berichte XIII, 415.
[2]) Journ. f. pract. Chem. (2) 17, 184.
[3]) Daselbst 428.
[4]) In der in den Berichten der Naturforscherversammlung gegebenen Vorschrift S. 187 ist der Aethyläther meiner Angabe zuwider nicht angeführt.

Dieser Körper ist demzufolge reines Nitrophenol-Phenol. Er bildet eine gelbbräunliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwierig löslich ist.

Bei der Behandlung derselben mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur in sehr geringem Ueberschusse liefert er (entgegengesetzt den Angaben Natanson's) keine erstarrte Masse, sondern eine völlige Lösung, aus welcher durch Zersetzen mit Salzsäure ein bräunlich gelbes Oel sich abschied, das nach dem Trocknen (wodurch es natürlich Oel blieb) bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,3478 g lieferten 52,18 pCt. C und 4,14 pCt. H (Berechnung für $OH\,C_6\,H_4\,N.O_2$: C = 51,79 pCt. und H = 3,59 pCt.)

Hiernach durfte ich wohl an die Existenz eines flüssigen Mononitrophenols, zum Unterschiede von den übrigen Isomeren, glauben und, weil ich es aus der bei 193° siedenden Substanz abschied, vermuthen, dass es gegen 190° siede. Zudem fand ich, dass dieser Körper sowie seine Verbindung mit Phenol bei vorsichtiger Behandlung mit Zinn und Salzsäure in eine bei 150° schmelzende Amidoverbindung überging. Ich habe mich nun zunächst bemüht, ihn in grösserer Menge, als nach der angegebenen Darstellungsmethode möglich ist, zu gewinnen und bin nach vielen misslungenen Versuchen bei folgender Vorschrift geblieben:

Da es mir nöthig erschien, den Salpetersäureäther bei der Reaktion gleich synthetisch zu bereiten, so wurden zu dem Ende 10 g Alkohol, 10 g Phenol, 10 g Aethyläther und 8 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gemischt und nun mit äusserster Vorsicht, ganz allmählich und tropfenweise, unter Umrühren so lange concentrirte Schwefelsäure hinzugegeben, bis das Gemisch eben ins Sieden gerieth (40—45°) und sodann rasch in Wasser gegossen. Die Schwefelsäure ist vortheilhafter Weise nicht einmal nöthig, wenn man Geduld hat, die freiwillige Erwärmung des Gefässes abzuwarten. Lässt man die Reaktionsflüssigkeit höher steigen oder nimmt man eine grössere Menge, als angegeben, in Arbeit, so erhält man hiernach nichts von dem neuen Körper und ausserdem eine unliebsame, heftige Reaktion, die die Masse aus dem Gefässe schleudert. Im anderen Falle besteht das Endprodukt aus unangegriffenem Phenol, dem neuen Körper in Verbindung mit Phenol, Orthonitrophenol und vielleicht noch aus einem nicht mit Wasserdampf flüchtigen, fünften Isomeren des Nitrophenols, was hier beiläufig erwähnt werden mag. Zur Reindarstellung entfernt man von der obenauf schwimmenden, ätherischen Schicht, welche man nach dem Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser erhalten, durch einen Luftstrom nach Möglichkeit den Aether, wäscht, um den grössten Theil des überschüssigen Phenols zu entfernen, dass nun untersinkende Oel dreimal mit Wasser und destillirt es darauf im Wasserdampfstrome. Hierdurch wird zunächst der Rest des Aethers abgetrieben, der für sich aufge-

fangen und weggeschafft werden kann, sodann folgt ein in der Vorlage untersinkendes Oel und eine mit diesem destillirende, wässrige Schicht, welche fast ausschliesslich aus einer Auflösung von Phenol besteht. Das Oel scheidet nach einigen Tagen über Chlorcalcium den grössten Theil von Orthonitrophenol aus, allein der Rest von diesem ist, wie der neue Körper, darin in Verbindung mit Phenol enthalten. Da die beiden Phenol-Nitrophenole den gleichen Siedepunkt (191 bis 193°) besitzen so ist ihre Trennung durch Rektification nicht möglich. Indess gelingt eine partielle Scheidung durch wiederholte Destillation des rohen Oels mit Wasserdampf, da das Orthonitrophenol-Phenol hierdurch zersetzt wird derart, dass sich dabei das Orthonitrophenol im festen Zustande zum grössten Theil in der Vorlage abscheidet. Die weitere Abtrennung des letzteren geschieht dann anfangs durch Abdestilliren des nunmehr noch flüssigen, in der Vorlage verbliebenen, unter Wasser stehenden Restes Oel bis zum Siedepunkte 213°, wodurch man einen fast allein aus Orthonitrophenol bestehenden Rückstand und ein Destillat erhält, aus welchem nur noch wenig vom letzteren Körper sich abscheidet. Das Flüssige löst man sodann bei gewöhnlicher Temperatur und in sehr geringem Ueberschusse in Natronlauge, lässt das Ganze eine Weile stehen zur Abscheidung des geringen Restes von Orthonitrophenol (als Natriumsalz, welches zum Unterschiede von dem löslichen Natriumsalz des neuen Körpers eine in Natronlauge fast unlösliche Masse bildet), filtrirt, zersetzt das Filtrat unter Kühlen mit einem wiederum sehr kleinen Ueberschuss an Salzsäure, wodurch sich ein nicht erstarrendes Oel abscheidet, und destillirt dieses aus der sauren Masse sogleich mit Wasserdampf ab. Die nun als hellgelbes Oel sich in der Vorlage ansammelnde Masse stellt das reine vierte Mononitrophenol dar. Bei Wintertemperatur erstarrt es allerdings nach einiger Zeit zu bei 34 bis 35° schmelzenden, schwefelgelben, weichen Nadeln, welche, mit Papier zwischen Glasplatten abgepresst, folgende analytische Zahlen lieferten:

0,212 g gaben 51,94 pCt. und 4,08 pCt. C H (Berechnung für $OH\,C_6\,H_4\,N\,O_2$: C = 51,799 pCt. und H = 3,59 pCt.)

Dieser Körper unterscheidet sich zunächst vom Orthonitrophenol (Schmelzpunkt 44.8°) [1]) durch seinen Schmelzpunkt und die Bildung eines leicht löslichen Natriumsalzes, wodurch eine völlige Trennung von diesem gelingt. Es ist in Wasser ferner erheblich löslicher als das Isomere und liefert endlich ein bei 150° schmelzendes, leicht in Wasser lösliches Amidophenol, während das Orthoamidophenol einen bei 170° schmelzenden, in Wasser schwierig löslichen Körper darstellt.

[1]) Jahresber. f. 1876, 388.

Das neue Amidophenol vom Schmelzpunkt 150° leicht in grösserer Menge zu gewinnen, ist mir bis jetzt nicht geglückt. Die neuerdings von Morse[1]) empfohlene Amidirung mit Zinn und Essigsäure scheint nicht vortheilhaft zu sein; auch durch Schwefelammonium lässt sich die Umwandlung sehr schwierig ermöglichen. Besser ist die Anwendung von Zinn und Salzsäure, doch ist dafür zu sorgen, dass bei der Reaktion die Masse nicht unnöthig lange mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleibe. Am vortheilhaftesten geschieht aber die Darstellung des neuen Amidophenols (meinen bisherigen Versuchen nach) aus dem entsprechenden Nitrophenol-Phenol, wobei das sich abspaltende Phenol als günstiges Verdünnungsmittel wirkt, durch Zinn und Salzsäure. Nachdem sodann das Zinn ausgefällt ist, verdampft man die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, macht die Amidoverbindung durch Natronlauge und Essigsäure frei und zieht sie mit Aether aus. Der ätherische Rückstand wird endlich aus Wasser mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Das vierte Amidophenol ist sowohl durch seinen Schmelzpunkt (150°), durch seine erheblich grössere Löslichkeit in Wasser, als auch, wie es scheint, durch seine Krystallform (Nadeln) von dem in Schuppen krystallisirenden, bei 170° schmelzenden Orthoamidophenol unterschieden. 0.1197 g gaben 65.72 pCt. C und 6.88 pCt. H. (Berechnung für $OHC_6H_4NH_2$: C = 66.05 pCt. und H = 6.42 pCt.)

Bei einer anderen Analyse ging die Kohlenstoffbestimmung verloren; der Wasserstoffgehalt aus 0.1404 g Substanz mit 6.93 pCt. stimmt indess mit dem oben Gefundenen nahezu überein.

Ich bitte auch jetzt noch, mir den abgehandelten Gegenstand zur weiteren Untersuchung, namentlich des neuen Amidophenols, zu belassen und hoffe nun in Bälde darüber ausführlicher mittheilen zu können.

Marburg, 27. März 1880.

---

187. James H. Stebbins: Ueber einige Azokörper.

Zweite Abhandlung.

(Eingegangen am 29. März 1880.)

Die von mir vor kurzem erschienene Abhandlung (Diese Berichte XIII, 43) habe ich jetzt fortgesetzt und ich erlaube mir diesmal der Gesellschaft noch einige Verbindungen in dem Nachfolgenden kurz zu beschreiben, während ich eine ausführlichere Beschreibung der-

[1]) Jahresber. f. 1879, 550.

selben nebst Angabe der analytischen Daten, auf eine spätere Zeit verschiebe.

Azobenzoloxycarboxylbenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3<^{OH}_{COOH}$.

Wird ein Molekül salpetersaures Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von einem Molekül Salicylsäure zusammen gebracht und sich einige Zeit selbst überlassen, so füllt sich die Lösung mit orangerothen Nadeln, die auf ein Filter geworfen, ein paar Mal mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser unlöslich, lässt sich dagegen leicht aus Alkohol umkrystallisiren. Mit starker Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen behandelt, erhält man eine Verbindung, die, in Wasser gegossen, einen voluminösen Niederschlag der Sulfosäure giebt, und mit der von P. Griess durch Behandlung von Diazosulfanilsäure mit Salicylsäure erhaltenen (Diese Berichte XI, 2196) identisch zu sein scheint.

Diese Verbindung $\left(C_6N_4(H\overset{4}{S}O_3)-N=\overset{1}{N}-C_6H_3<^{OH}_{COOH}\right)$ krystallisirt in schönen, gelben Nadeln, die in Wasser schwer, dagegen leicht in Alkohol löslich sind.

Parazosulfoxybenzolphloroglucin,

$C_6H_4(H\overset{4}{S}O_3)-\overset{1}{N}=N-C_6H_2(OH)_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Paradiazobenzolsulfosäure in eine alkalische Lösung von Phloroglucin eingetragen (hierunter verstehe ich das von L. Barth (Diese Berichte XII, 417) durch Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron erhaltene Phloroglucin), der sofort gebildete Niederschlag in heissem Wasser gelöst und mit Kochsalz in der Form des Natronsalzes wieder niedergeschlagen, das aus heissem Wasser in gelben Blättchen krystallisirt.

Das Natronsalz, $C_6H_4(NaSO_3)-N=N-C_6H_2(OH)_3$, ist in Wasser leicht, doch weniger in Alkohol löslich und schön orangefarbig. Durch Behandlung einer gesättigten Lösung des Natronsalzes mit einen Ueberschusse von Salzsäure erhält man die freie Säure in schönen, gelben Blättchen mit starkem, metallischem Glanz, die in Wasser weniger als das Natronsalz löslich ist.

Eine etwas besser untersuchte Verbindung erhält man, wenn gleiche Moleküle von salpetersaurem Diazobenzol und αToluylendiamin (l. c. 99) zusammengebracht werden. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit dem von O. N. Witt (Diese Berichte X, 654) entdeckten „Chrysoïdin".

Azobenzoldiamidotoluol,
$C_6H_5 --- N = N --- C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$.

Die freie Base erhält man in schwach gelb gefärbten Nadeln durch Uebersättigung des salpetersauren Salzes mit Ammoniak. Sie ist schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löslich, woraus sie in schönen, gelben Nädelchen krystallisirt.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Basen führte zu den folgenden Zahlen.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_4$		Gefunden
C	156	69.03	68.35
H	14	6.19	7.61
N	56	24.78	24.60
	226	100.00.	

Versucht man diese Zahlen zu interpretiren, so ist man zunächst auf die oben erwähnte Formel hingewiesen.

Wird die Base mit der berechneten Menge Salzsäure behandelt so entsteht das einfache saure Salz,

$$C_6H_5 --- N = N --- C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2 HCl,$$

das in schönen, orangerothen Nadeln krystallisirt und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist, dagegen ein grosser Ueberschuss von Säure (wie in dem Chrysoidin), liefert das in schönen, scharlachrothen Nadeln krystallirende Doppelsalz, das sich leicht an der Luft unter Schwärzung zersetzt. Das Nitrat, Sulfat und Oxalat sind sich täuschend ähnlich. Mit Metallchloriden liefert das Chlorhydrat gut krystallisirende Doppelsalze, von welchen das Zinkdoppelsalz, durch Einwirkung von Chlorzink auf eine wässerige Lösung des Chlorhydrats erhalten wird. Diese ist in Wasser leicht, mit schön orangegelber Farbe löslich. Das Platindoppelsalz bildet schöne, scharlachrothe Nadeln, die sich aber rasch an der Luft verändern. Mit starker Schwefelsäure erwärmt und in kaltes Wasser gegossen, entsteht ein voluminöser, brauner Niederschlag der Sulfosäure, welche durch Neutralisiren in das Natron- oder Kalisalz verwandelt wird. Dieses ist leicht in Wasser löslich, giebt aber eine braunere Tinte als das salzsaure Salz.

Wird das Chlorhydrat mit reducirenden Agentien (wie Zinn und Salzsäure) behandelt, so bildet sich unter Entfärbung der Lösung Anilin und Triamidotoluol. Wie das Chrysoidin, liefert auch das Azobenzoldiamidotoluolchlorhydrat, mit Anilin behandelt, einen schmutzig violetten Farbstoff, der in alkoholischer Lösung, eine starke Fluorescenz zeigt, und der jedenfalls der Reihe des Indulins angehört.

Diamidoazonaphtalin, $C_{10}H_7 --- N = N --- C_{10}H_5(NH_2)_2$.

Wird wie die vorhergehende Verbindung beim Vermischen gleicher Moleküle von salpetersaurem Diazonaphtalin und Naphtylen-

diamin erhalten (hierunter verstehe ich das durch Reduciren von βDinitronaphtalin, mit Zinn und Salzsäure erhaltene Diamidonaphtalin) und die Base mittelst Ammoniak frei gemacht. Sie ist nicht in Wasser, dagegen in Alkohol löslich und vereinigt sich leicht mit Säuren zu braunen Salzen. Das salzsaure Salz,

$$C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_5(NH_2)_2\,HCl,$$

ist in Wasser wenig, mehr in Alkohol mit schön brauner Farbe löslich. Mit starker Schwefelsäure behandelt, löst es sich leicht mit intensiver, blauer Farbe auf.

Azobenzolsulfokresol,

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_2(CH_3)(HSO_3)OH.$$

Es lässt sich durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von Kresolsulfosäure darstellen (hierunter verstehe ich das aus Kohlentheer erhaltene Kresol). Die tief orangenfarbene Lösung, mit Salzsäure behandelt, liefert nach einigem Stehen die freie Säure in langen, braunen Nadeln mit starkem, metallischen Glanz.

Sie wird vom Wasser wenig, mehr aber von Alkohol aufgenommen und färbt Seide und Wolle schön gelb.

New York, 10. März 1880.

---

188. V. Merz u. W. Weith: Vorlesungsversuche.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium in Zürich.]

(Eingegangen am 25. März 1880.)

Wir besprechen nachfolgend einige Erfahrungen, welche allmälig zusammengekommen sind und für Vorlesungsversuche sich verwerthen lassen.

a) Ameisensäure aus Kohlenoxyd.

Wie in diesen Berichten X, 2117 und XIII, 23 mitgetheilt ist, wird das Kohlenoxyd von genügend erhitztem Natronkalk unter Formiatbildung rasch absorbirt. Diese Reaktion kann dazu dienen, die Bildung eines organischen Körpers aus unorganischem Material im Vorlesungsversuche anzudeuten.

Das ganz reine Kohlenoxyd wird aus einem Gasometer durch Barytwasser geleitet, welches durchaus klar bleiben soll, und gelangt dann auf den Boden einer gut halb oder zu zweidrittel mit Natronkalk gefüllten und im Oelbad auf 200—220° erhitzten Retorte. Die Retorte fasst ca. 250 ccm; sie ist luftdicht mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden, welche selber durch eine an 6 Fuss lange Steigröhre in tief indigoblaues Wasser taucht. — Anfangs ist die Absorption des

Kohlenoxyds — Stromgeschwindigkeit etwa 200 Blasen in der Minute — nur gering, aber sie wächst zusehends, so dass nach 15—20 Minuten auch nicht eine Gasblase mehr durch das vorgelegte, blaue Wasser bricht und dieses eventuell zurückzusteigen beginnt. Sperrt man jetzt den Gasstrom, so steigt die Indigolösung in 1½—2 Minuten die 6 Fuss hoch (weisser Hintergrund empfehlenswerth), strömt in die Vorlage, bald auch in den Retortenhals, und ist nun neues Kohlenoxyd zuzuführen, um einem Bruche der Retorte vorzubeugen.

Wird bei normalem Gasstrom die Steigröhre geschlossen, so zeigt sich die saugende Wirkung des Natronkalks an den fort und fort rasch durch die Waschflüssigkeit brechenden Gasblasen. — Wie selbstverständlich, wirkt der Natronkalk, wenn man das Kohlenoxydgasometer gegen sein Wasser absperrt, in zweifacher Richtung saugend und kann so eine lebhafte Gasblasenfolge erzielt und zugleich die indigoblaue Säule mehrere Fuss hoch gehalten werden.

Als bei einem Versuche statt der Indigolösung Quecksilber genommen wurde, hob sich dasselbe, nach erfolgter Sistirung des Gasstromes, in kurzer Zeit auf die nahezu halbe Barometerhöhe, so dass der atmosphärische Ueberdruck die Kautschukröhren durch Zusammenpressen schloss.

Wie noch erwähnt sei, kann man nicht wohl statt der Absorptionsretorte einen Kolben nehmen, weil hier Wassertropfen zurückfallen, vergasen, Kohlenoxyd hinwegdrängen und so seine Absorption stark beeinträchtigen. Daher soll auch das Heizöl bis dicht unter den Hals der Retorte reichen.

b) Wasserstoff für Kohlenoxyd.

Wird feuchtes Kohlenoxyd gegen 300° über Natronkalk geleitet, so ist die Absorption anscheinend fast null, indessen das austretende Gas brennt nicht mehr blau wie Kohlenoxyd, sondern wie Wasserstoff; das zweifellos präformirte Formiat zerfällt eben durch noch intaktes Aetzalkali in Carbonat und freien Wasserstoff.

Um das Ausspringen von Wasserstoff gegen Kohlenoxyd (Endergebniss) zu zeigen, wird am besten durch ein Verbrennungsrohr mit Natronkalk, welcher im Gasofen nur mässig erhitzt ist, Kohlenoxyd geführt und zwar trägt die Zuleitungsröhre einen für gewöhnlich durch Quecksilber gesperrten Seitenansatz, behufs der gelegentlichen Entnahme von Kohlenoxydproben.

Die statthabende Reaktion ist besonders schön ersichtlich, wenn man das Gas nach und vor seiner Passage über den Natronkalk in gleich grosse, etwa ½ l fassende Cylinder füllt und je doppelorts gleichzeitig anzündet. Derart erscheint in Contrastwirkung hier (vor der Passage) die so charakteristisch blaue Kohlenoxydflamme, dort die fast

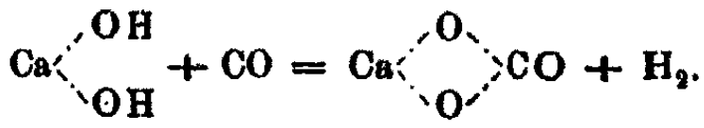
lichtlose, durch abgelöste Glaspartikelchen noch gerade erkennbare Flamme des Wasserstoffs.

Während der Inhalt des ausgebrannten Kohlenoxydcylinders beim Schütteln mit Barytwasser starke Fällung herbeiführt, erfolgt c. p. im andern Cylinder nur geringe Trübung.

Alle Versuche, um Formiate aus Kohlenoxyd und gelöschtem Kalk zu gewinnen, sind bisher erfolglos geblieben, und doch wird, wie mit dem Natronkalk, so auch hier, aber bei etwas höherer Temperatur, immerhin noch nicht ganz dunkler Rothgluth, leicht Wasserstoff erhalten.

Derart bereiteter Wasserstoff war ganz frei von Kohlendioxyd und enthielt bei einer Stromgeschwindigkeit zu 6—7 l in der Stunde — Länge der Kalkschicht $\frac{2}{3}$ m — noch $3\frac{1}{2}$ Vol. pCt. Kohlenoxyd (Gewichtsanalyse; aller Kohlenstoff als Kohlenoxyd angenommen), welche bei einer zweiten Passage über gelöschten Kalk von diesem bis an geringe Mengen zurückgehalten wurden.

Unter den eben geschilderten Verhältnissen ist an eine Präformirung von Calciumformiat nicht wohl zu denken; Wasserstoff und Calciumcarbonat werden direkt entstehen. Der Reaktionsrückstand enthielt selbstverständlich massenhaft Carbonat.



$$Ca\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} + CO = Ca\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}CO + H_2.$$

Wir führen noch an, dass es uns nicht gelungen ist, in der Literatur einer Erwähnung der hier besprochenen Reaktion zu begegnen.

c) Oxalsäure aus Ameisensäure.

Wie Erlenmeyer und Gütschow [1]) angeben, zerfällt das Natriumformiat beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Oxalat. Diese Reaktion ist zum Vorlesungsversuch geeignet.

Man erhitzt im Probirrohr, welches einen Stopfen mit mässig verengter Gasentwicklungsröhre trägt, gegen 2 g Natriumformiat, zwar brüsk aber doch möglichst gleichmässig. Das Formiat schmilzt zur beweglichen Flüssigkeit, schäumt später stark auf und entwickelt lebhaft Wasserstoff, welcher, wenn angezündet, unter lang gezogener und glänzend grellgelber Flamme (Natriumsalzpartikelchen) verbrennt. Ungeachtet des Erhitzens erstarrt schliesslich das Reaktionsprodukt zu einer blätterig krystallinischen, weissen oder doch nur wenig gefärbten Masse, auch erlischt die Wasserstoffflamme. Das ohne weiteres in viel Wasser, etwa 1 l, getauchte Reagensrohr zerspringt, sein Inhalt geht klar und so gut wie farblos in Lösung; dann wird überschüssige Essigsäure, weiter Chlorcalcium zugefügt, und nun entsteht

[1]) Chem. Centralblatt 1868, 420.

eine dicke, weisse Fällung von Calciumoxalat. — Der Versuch ist bequem in 2 Minuten auszuführen.

Wie das Natriumsalz reagirt beim Erhitzen auch das Kaliumformiat; indessen ist hier die Wasserstoffflamme schön violett (Kaliumreaktion; Gasentwicklungsröhre zweckmässig aus Kaliglas, da sonst nach einiger Zeit die Natriumreaktion eingreift); auch hält es leichter, ein durchaus weisses Produkt zu erlangen.

Wir erwähnen noch, dass der Reaktionsrückstand bei zwei Parallelversuchen, ausser erheblichen Mengen von Carbonat, 42 pCt. Natrium- bez. 62 pCt. Kaliumoxalat aufwies. Daher war es leicht, aus synthetischer Ameisensäure ein schönes Präparat an Oxalsäure zu gewinnen.

Versuche über die Reaktionsverhältnisse verschiedener Formiate bei höherer Temperatur sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Zersetzung von Jodmetallen.

Wie bekannt, werden fast alle Jodmetalle durch höhere Temperatur bei Luftzutritt unter Verlust von Jod afficirt. Diese Veränderlichkeit ist u. a. gerade bei der Darstellung des Jods aus Tangen sehr zu berücksichtigen.

Um das eben Gesagte zu illustriren, wird Jodkalium oder Jodnatrium über der Flamme eines Bunsen'schen Brenners bei nur mässiger Gluth im Platintiegel geschmolzen und aus diesem ein lebhafter Gasstrom in reichlich vorgelegten, dünnen Stärkekleister oder aber in Schwefelkohlenstoff gezogen; bald ist tiefblaue Jodstärke bez. eine intensiv violette Jodlösung entstanden.

Bekanntlich sind die Jodüre der Erdalkalimetalle noch weit veränderlicher, wie diejenigen der Alkalimetalle.

Wird zum geschmolzenen Jodkalium (s. o.) wasserfreies Chlorcalcium gefügt, so entsteht zunächst offenbar Jodcalcium, weiter aber so reichlich Jod, dass fast sofort massenhaft Jodstärke eventuell im Schwefelkohlenstoff die charakteristische Joddampffarbe erscheint; auch sammeln sich im Saugrohr zahlreiche Jodkrystalle und kann dasselbe nach einiger Zeit förmlich verstopft werden. — Entfernt man die Heizflamme für einen Augenblick vom Platintiegel (Luftstrom natürlich auszuschalten), so wird direkt dichter Joddampf wahrgenommen; übergehaltenes Stärkepapier fängt dunkelblaue Flecken.

Uebrigens lässt sich die grosse Zersetzlichkeit des Jodcalciums auch noch in anderer Weise demonstriren.

Demnach wird zunächst Jodkalium in einem kleinern Kolben (circa 200 ccm) über der Gebläseflamme oder auch nur der Flamme eines Bunsen'schen Brenners niedergeschmolzen; unmittelbar erscheinen blos Spuren von Jod (schwach röthlichviolette Färbung des Kolbeninhalts); kommt aber Chlorcalcium hinzu, d. h. entsteht Jodcalcium,

so färbt sich der Kolbeninhalt sehr bald dunkelviolett, fast schwarz, auch fliegt im Halse des Kolbens eine beträchtliche Jodmenge an, welche man zweckmässig als Jodstärke oder in vielem Schwefelkohlenstoff gelöst vorweisen kann.

Wie vorauszusehen war, bleibt das unter Luftausschluss z. B. in einer Kohlendioxydatmosphäre geschmolzene Jodcalcium (wenigstens bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen) unzersetzt; wird aber Luft, besser reiner Sauerstoff zugeführt, so weicht der farblose Zustand des Kolbeninhalts der intensiven Joddampffarbe. Bei abwechselnd eingeleitetem Kohlendioxyd (rapider Strom, um den Joddampf hinwegzunehmen) und Sauerstoff erscheint auch der Kolbeninhalt abwechselnd ungefärbt und wieder tief violett gefärbt. Derart ist das Statthaben speciell eines Oxydationsprocesses, wobei Jod gegen Sauerstoff ausspringt, überzeugend vorzuführen.

Aehnliche Zersetzungsverhältnisse, wie der Jodkalium-Chlorcalciumsatz, obschon nicht in ganz demselben Betrage, zeigen auch Mischungen des Kaliumsalzes mit anhydrischem Chlorbaryum, Chlorstrontium, Calcium-, Magnesiumsulfat und andern ähnlichen Salzen.

Die verschiedenen Dampffarbenreaktionen sind übrigens nicht oder doch nur unbedeutend weniger eklatant, wie diejenige beim bekannten Dissociationsversuch am Jodwasserstoffgas durch Erhitzen im Glaskolben.

Kupfer und Schwefelwasserstoff.

Wie wir schon vor Jahren[1]) mitgetheilt haben, wirkt reiner Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur selbst auf pulverförmiges Kupfer oder Silber so gut wie nicht ein; kommt aber Sauerstoff hinzu, so erfolgt rasche Schwärzung; dabei entstehen Metallsulfüre und Wasser.

Diese Angaben sind, wie es scheint, nur wenig bekannt geworden.

Die lebhafte Reaktion des Kupfers mit einer Sauerstoff-Schwefelwasserstoffmischung ist übrigens, wie hier nachgetragen sei, sehr geeignet, um im Collegienversuche das Spiel ergänzender Verwandschaften zu zeigen.

Am besten wirkt aus Sulfatlösung durch Zink abgeschiedenes Kupfer. Man hängt ca. $\frac{1}{2}$—1 g des getrockneten Metallpulvers auf einem Cartonblättchen, unter lockerer Korkstopfung, tief hinunter in einen etwa 300 ccm fassenden Cylinder, welcher zu $\frac{1}{3}$ mit Schwefelwasserstoff, zu $\frac{2}{3}$ mit Sauerstoff (erfahrungsgemäss bestes Verhältniss) gefüllt ist. Das Kupfer wird sofort schwarz, geräth bald in lebhaftes Glühen, zudem tritt weisser Dampf auf (zersetzter Schwefelwasserstoff); ungefähr nach einer halben Minute explodirt die Gasmischung,

[1]) Zeitschr. für Chem. 1869, 243.

wobei der Kork an die über 20 Fuss hohe Hörsaaldecke sprang — wiederholt so heftig, dass er fragmentirt wurde.

Auch lässt sich so verfahren, dass in ein geräumiges Probirrohr, welches einige Gramm Kupferpulver enthält, lebhaft Schwefelwasserstoff, dann zeitweise, brüsk eingefügt, Sauerstoff geleitet wird; das Kupfer glüht intermittirend hell auf, wobei heftige Detonationen fast wie Peletonfeuer auf einander folgen.

Dient c. p. ein offenes Oppodeldocglas zu 150—200 ccm, auf dessen Boden die Gaszuleitungsröhren, am besten diametral gestellt, münden, so erreicht der Knall nahezu den Betrag eines Büchsenschusses.

Wegen offenbar nicht gleicher Gasmischung hat der Explosionsblitz hier und im Probirrohre eine unverkennbar bläuliche Farbe, während er für die fertige Mischung im vorerwähnten Cylinder bei blendendem Glanze nahezu weiss ist.

Schwefelkohlenstoff. — Schwefeleisen.

Wie leicht der Schwefelkohlenstoff sich entzündet, wird ersichtlich, wenn man mit einem heissen Glasstab zuerst Aether, dann nach einiger Zeit den Schwefelkohlenstoff berührt. Blos dieser fängt Feuer. Der Unterschied ist frappant.

Auch frisch destillirter Schwefelkohlenstoff secernirt bei der Verbrennung Schwefel. Die Erscheinung ist besonders auffallend, wenn man Schwefelkohlenstoff, welcher zu einer verengten Steigröhre heraus siedet, entzündet und in die Flamme einen kalten Gegenstand, etwa weissen Teller, hält. Dabei entstehen glänzende, gelbe Schwefelflecken.

Wie bekannt, zeigt auch eine Schwefelwasserstoffflamme unter analogen Umständen die gleiche Reaktion.

Wir verdanken A. W. Hofmann eine glänzende Demonstration der Schwefeleisenbildung aus den Elementen.

Der Versuch gelingt ebenfalls sehr schön, wenn man statt das Probirrohr anzuwenden, in reichlich auf eine Steinplatte gehäufte Hofmann'sche Mischung einen stark erhitzten Glasstab taucht. Augenblicklich entsteht Schwefeleisen und die Reaktion greift unter lebhaftem Glühen frittend durch die Mischung, so dass bald alles Schwefeleisen am Glasstabe haftet und sich an demselben noch glühend von der Steinplatte abheben lässt.

Phosphorflecken.

Verbrennen Arsen- und Antimonwasserstoff bei nicht genügendem Luftzutritt, so trifft die Oxydation überwiegend den Wasserstoff; Arsen und Antimon werden daher metallisch ausgeschieden.

Aehnliches gilt auch für den Phosphorwasserstoff.[1]) Brennt das gewöhnliche, selbstentzündliche Gas zu einem Probirrohre heraus, so wird an dessen Wandungen sog. amorpher Phosphor, als verschieden nüancirter, bis rothbrauner Beschlag abgesetzt — am reichlichsten, wenn das Glasrohr leicht gegen die Horizontale geneigt ist. — Zerschellt man einen mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllten, verkorkten Kolben auf einem an die Wand gespannten Papierbogen, so erfolgt lebhafte Verpuffung und das weisse Papier beschlägt sich mit rothem Phosphor.

Wird eine Phosphorwasserstoffflamme, welche zu einer ausgezogenen Glasröhre herausbrennt, flach gedrückt, allenfalls durch einen kalten, weissen Porzellanteller, so entstehen rasch starke, je nach der Dicke hell orangefarbene, bis dunkel braunrothe Phosphorflecken — also eigentlicher Phosphorruss.

Auch der aus Jodphosphonium durch concentrirte Kalilauge entwickelte, bezüglich ganz reine Phosphorwasserstoff setzte, wenn angezündet, im Probirrohre und namentlich am Porzellanteller massenhaft Phosphor ab.

Die letzte Reaktion wird am Besten in einem ähnlichen Apparate vorgenommen, wie die Marshe Probe; um möglicher Explosion vorzubeugen, ist jedoch a priori die Luft durch Wasserstoff zu verdrängen.

Bekanntlich zerfällt der Phosphorwasserstoff durch höhere Temperatur in seine Elemente. Daher entstehen auch, unter den gleichen Verhältnissen wie die Arsen- und Antimonspiegel, sehr charakteristische, bis dunkel rothbraune und theilweise glänzende Ablagerungen von Phosphor, welche indessen weniger scharf begränzt sind, bezüglich bei weichender Farbenintensität über eine erheblich längere Strecke hinziehen.

Wir erwähnen noch, dass die Phosphorflecken und Spiegel neben der rothen Modification auch gewöhnlichen Phosphor enthalten, wie u. a. schon der Ozongeruch, im Dunkeln das Aufsteigen leuchtender Wolken, dann die baldige Durchfeuchtung, d. i. Bildung von Säuren des Phosphors, darthun. Der Geruch und namentlich die Phosphorescenz verschwinden nach wenigen Tagen fast vollständig, aber auch der rothe, fein vertheilte Phosphor wird langsam oxydirt, so dass die Russflecken an der Luft mehr und mehr erblassen und nach Wochen grossentheils ganz ausgehen.

---

[1]) Vergl. übrigens Phosphorwasserstoff: Gmelin-Kraut, Aufl. VI. B. I. Abth. II. S. 144.

189. H. Brunck u. C. Graebe: Ueber die Einwirkung von Aetznatron auf Gusseisen.

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Bekanntlich werden gusseiserne Gefässe, in denen Aetznatron andauernd geschmolzen wird, nach und nach angegriffen. Es bildet sich ein Schlamm, über dessen Zusammensetzung nichts bekannt ist.

Durch eine Beobachtung im Grossen sind wir in Stand gesetzt worden, die Zusammensetzung des aus dem Eisen sich bildenden Produkts zu untersuchen. Die Wände eines Kessels, welche lange Zeit der Einwirkung von geschmolzenem Natron bei einer verhältnissmässig hohen Temperatur (dunkele Rothglut) ausgesetzt waren, zeigten sich bis auf Fingersdicke zerstört. Das Gusseisen war in eine zerreibliche Masse verwandelt, die wesentlich aus glänzenden Krystallblättchen bestand. Dieselben wurden von dem anhängenden Aetznatron und den Natronsalzen durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser befreit.

Sie besitzen starken Metallglanz, eine dunkele, bräunlichviolette Bronzefarbe. Unter dem Mikroskop erscheinen sie vollständig durchsichtig und je nach der Dicke gelb oder bräunlichgelb. Nach einer Untersuchung, die wir Herrn Professor Groth verdanken, stimmen sie in Krystallform und optischen Eigenschaften mit dem hexagonalen Eisenglanz überein. Aus der chemischen Analyse geht aber hervor, dass sie in Betreff der Zusammensetzung einem Hydroxyd, $Fe_2O_4H_2$, entsprechen. Von dem Goethit unterscheidet sie das specifische Gewicht, welches zu 2.91 und 2.92 gefunden wurde, während das specifische Gewicht des Goethits gleich 4.0—4.4 ist.

Das aus Gusseisen erhaltene, krystallisirte Eisenhydroxyd ist schwach magnetisch. Salzsäure löst es in der Kälte äusserst langsam, rasch beim Erwärmen. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure sind in der Kälte auf die Krystalle fast ohne Einwirkung, lösen sie dagegen beim Erwärmen, jedoch langsam.

Bei dem Auflösen in Salzsäure entwickelt sich etwas Chlor, welches seine Entstehung den beigemengten Manganoxyden verdankt.

Beim Erhitzen verlieren die Eisenhydroxydkrystalle das Wasser allmälig und selbst bei längerem Erwärmen auf 200° ist nur ein Theil verflüchtigt. Beim Glühen bleibt ein fast schwarzes Eisenoxyd zurück.

Von mehreren Analysen führen wir die folgenden an. Bei Krystallen, die nicht sehr gut mit heissem Wasser ausgewaschen waren, wurde der Eisengehalt etwas geringer gefunden.

Fe_2O_3	88.01	87.92	—
Mn_2O_3	1.61	1.66	1.80
H_2O	10.11	10.30	—

Der Formel $Fe_2O_4H_2$ entsprechen 89.9 pCt. Fe_2O_3 und 10.1 pCt. H_2O. Ein Theil des ersteren ist durch Mangan ersetzt. Die sich entwickelnde Chlormenge entspricht ziemlich gut der Annahme, dass das Mangan als Oxyd vorhanden ist. Es wurden 0.9 und 1 pCt. Chlor gefunden. Den oben angeführten Manganoxydmengen entsprechen 0.7–0.8 pCt. Chlor.

Nachdem wir zu obigem Resultat gekommen waren, untersuchten wir den Schlamm, der sich in den Kesseln bildet, in denen Aetznatron geschmolzen wird und fanden immer dieselben Krystallblättchen.

---

190. H. Carrington Bolton: Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien.

(Eingegangen am 26. März 1880.)

Seit langer Zeit verwendet man die gewöhnlicheren organischen Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in der Mineralanalyse, hat aber mit wenigen Ausnahmen nicht daran gedacht, diese Säuren zur Zersetzung von Mineralien zu gebrauchen. Essigsäure ist angewendet worden, um Mineralien von der Gangart zu trennen, Karsten (Archiv f. Min. XXII, 572) und Sterry Hunt haben sich derselben zur Trennung von Calcit, Dolomit und Magnesit bedient; Calamin und Willemit sind zuweilen durch ihr Gelatiniren mit dieser Säure ausgezeichnet; Hr. J. Lawrence Smith (Am. J. (Sci. [2] XX, 244) hat über die Löslichkeit von Anglesit in citronensaurem Ammonium mitgetheilt; W. B. und R. E. Rogers (Am. J. Sci. 1848) haben Versuche über die Löslichkeit von Mineralien in kohlensäurehaltigem Wasser angestellt; aber nirgends findet man systematische Versuche über die Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien mit Hinblick auf die Bestimmung der Species.

Die folgende Untersuchung wurde durch die Schwierigkeit angeregt, flüssige Mineralsäuren auf mineralogischen Excursionen mitführen zu müssen, und den Wunsch, einen Ersatz derselben in fester Form zu finden. Einige Vorversuche zeigten, dass Weinsäure und Citronensäure weit stärker zersetzend auf Mineralien einwirken, als man gewöhnlich glaubt, und machten eingehendere Versuche erwünscht. Demgemäss wurden für diese Zwecke 225 Mineralproben, deren Reinheit und Herkunft ausser Zweifel stand, ausgewählt und für die unten beschriebenen Methoden hergerichtet. Es sind unter denselben 200 Species vertreten, und ihre Namen sind in der am Schlusse gegebenen Tabelle verzeichnet. Der Bequemlichkeit wegen mögen diese Mineralien in fünf Gruppen eingetheilt werden, nämlich: I. Carbonate; II. Sulfide, Arsenide u. s. w.; III. Oxyde; IV. Silicate und V. ver-

schiedene Mineralien, zu denen die Phosphate, Arseniate, Sulfate u. s. w. und die gediegenen Metalle gehören.

Angewendete Reagentien. Die zu den folgenden Versuchen verwandten Säuren waren hauptsächlich Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure; einige Experimente wurden auch mit Aepfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Pyrogallussäure und Pikrinsäure angestellt. Von den festen Säuren kamen in der Kälte gesättigte Lösungen zur Verwendung, und da Citronensäure am stärksten wirkte, so wurde diese erschöpfender als die anderen untersucht. Das Verhalten der Mineralien gegen diese Säuren wurde in sehr einfacher Art beobachtet, indem man die feingepulverten, von Gangart befreiten Proben in Reagensgläsern mit den betreffenden Reagentien sowohl in der Kälte als beim Kochen behandelte. In gewissen Fällen, in denen die Zersetzung nicht anderweitig klar lag, wurden die entwickelten Gase durch Reagenspapier und die Filtrate durch Reagentien geprüft.

Da beobachtet wurde, dass eine starke Lösung von Citronensäure, (a) Natriumnitrat, (b) Kaliumjodid und (c) Ammoniumfluorid unter Entbindung von Salpetersäure, Jodwasserstoff und Fluorwasserstoff zersetzt, benutzten wir diese Reaktionen zum Lösen solcher Mineralien, die der Einwirkung von Citronensäure allein widerstehen. Es sollen nun diese Reaktionen kurz beschrieben werden.

(a) Fügt man die festen Nitrate von Natrium, Kalium oder Ammonium zu einer kochenden Lösung von Citronensäure (auch Weinsäure oder Oxalsäure), die einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, so wird sofort Salpetersäure frei, welche auf die organische Säure einwirkt unter Kohlensäure- und Stickoxydentwickelung. Nimmt man Bildung von Oxalsäure an, so verläuft die Reaktion vielleicht nach folgender Gleichung:

$$11\,H_3C_6H_5O_7 + 16\,KNO_3 = 8\,K_2HC_6H_5O_7 + 3\,H_2C_2O_4 + 17\,H_2O + CO_2 + 8\,N_2O_2.$$

Dies Reagensgemisch zeigt sich als ein starkes Oxydationsmittel, wie man aus der Kolumne I der Tabelle ersehen kann, und ich will es der Bequemlichkeit wegen Nitrocitronensäuremischung nennen. Auch Kaliumnitrit wirkt in ähnlicher Weise auf Citronensäure ein und zwar beginnt die Reaktion in der Kälte und setzt sich mit Lebhaftigkeit fort.

(b) Die bekannte Leichtigkeit, mit der selbst schwache Säuren Kaliumjodid zersetzen und die Unbeständigkeit des Jodwasserstoffs machen das Gemisch von festem Salz mit Citronensäure zu einem sehr starken Lösungsmittel für verschiedene Klassen von Mineralien. Es soll den Namen Jodcitronensäuregemisch führen.

(c) Beim Hinzufügen von festem Ammoniumfluorid zu einer concentrirten Lösung von Citronensäure in der Hitze wird eine Silicate stark angreifende Flüssigkeit erhalten. Die Versuche wurden selbstredend in Platintiegeln ausgeführt. Eine theilweise Zersetzung kann

durch eine Probe auf Siliciumfluorid mit einem feuchten Stab nachgewiesen werden. Da wir diese Versuche jedoch meist im Freien anstellten, so haben wir nur wenige Mineralien mit diesem Gemisch untersucht.

Verhalten von Carbonaten. Alle untersuchten, natürlichen Carbonate lösten sich unter Aufbrausen in kalten oder heissen Lösungen oben genannter Säuren. Die Citrate sind im allgemeinen löslicher als die weinsauren und oxalsauren Salze; Citronensäure greift die Mineralien stärker an, jedoch giebt die zuletzt genannte Säure Niederschläge, die zum Theil sehr charakteristisch für die in den Mineralien enthaltenen Basen sind. So zerlegt Oxalsäure den Calcit unter Bildung von weissem, pulvrigen Calciumoxalat, welches unter dem Mikroskop amorph erscheint; Witherit giebt schöne, federförmige Krystalle von Baryumoxalat. Aus Siderit erhält man eine blassgelbe, körnige Fällung und erscheint das oxalsaure Eisen unter dem Mikroskop in Gestalt von kleinen Prismen mit basischem Habitus, wogegen Cerussit einen schweren, weissen Niederschlag von Bleioxalat giebt.

Essigsäure wirkt viel weniger ein und Eisessig greift Calciumcarbonat erst beim Kochen an, aber beim Zusatz einer kleinen Menge Wasser findet sofort Zersetzung statt. Ameisensäure verhält sich ähnlich und liefert mit Cerussit einen weissen, schimmernden, krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Blei. Da alle Carbonate schon von Citronensäure allein angegriffen wurden, so haben wir nicht erst ihr Verhalten zu Nitro- und Jodcitronensäuremischung untersucht.

Verhalten von Sulfiden, Arseniden u. s. w. Die in der Natur vorkommenden Sulfide werden sehr ungleichmässig von Citronensäure und anderen organischen Säuren zersetzt. Von den 35 untersuchten Species wurden fünf durch Citronensäure allein in der Kälte unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas angegriffen und fünf erst beim Erwärmen der Lösung. Die übrigen lösten sich beim Erhitzen mit Nitrocitronensäure schnell mit Ausnahme von Realgar, Operment, Zinnober, Molybdänit und Prustit; auf die drei ersteren wirkte Jodcitronensäuremischung ein, während die beiden letzteren allen diesen Reagentien vollkommen widerstanden.

Die Zerlegung der natürlichen Sulfide durch das Nitrocitronensäuregemisch stellt eine höchst interessante Reaktion dar. Nimmt man beispielsweise Pyrite, so enthält die Lösung Ferrisulfat und Kaliumhydrocitrat, während sowohl Stickoxyd wie Kohlensäure in reichlicher Menge entweichen, und die Reaktion wohl nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,FeS_2 + 26\,KNO_3 + 12\,H_3C_6H_5O_7 = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,K_2SO_4 + 11\,K_2HC_6H_5O_7 + 15\,H_2O + 13\,N_2O_2 + 6\,CO_2.$$

Oxalsäure wirkt mit Natriumnitrat in ähnlicher Weise und kann man den Vorgang wie folgt formuliren:

$$6\,Fe\,S_2 + 32\,K\,N\,O_3 + 29\,H_2\,C_2\,O_4 = 3\,Fe_2\,(S\,O_4)_3 + 3\,K_2\,SO_4 + 26\,K\,H\,C_2\,O_4 + 16\,H_2\,O + 16\,N_2\,O_2 + 6\,C\,O_2.$$

Einige Sulfate geben bei eben beschriebener Behandlung weitere Mittel zu ihrer Bestimmung an die Hand. So wirkt auf Pyrrhotit und Bromit Citronensäure allein ein, auf die verwandten Verbindungen Pyrit und Chalcopyrit (sowie Chalcocit) nicht. Da Galenit leicht, Argentit jedoch nicht von der Säure angegriffen wird, so kann man ein Gemisch beider mit Hülfe derselben erkennen. Pyrargyrit wird von der Nitrocitronensäuremischung zersetzt, während Prustit unverändert bleibt. Wird Galenit mit Jodcitronensäure gekocht, so findet unter Schwefelwasserstoffentwicklung vollkommene Zersetzung statt, und gelbe, glänzende Flocken von Bleijodid scheiden sich ab; derselbe charakteristische Niederschlag wird auch aus Burnonit erhalten.

Am meisten jedoch überrascht das Verhalten des Zinnobers zur Jodcitronensäuremischung. Dieses Mineral wird schon in der Kälte angegriffen, und beim Erwärmen geht die Reaktion stürmisch vor sich. Nach dem Erkalten scheiden sich scharlachrothe Krystalle von Quecksilberjodid ab. Ein Gemenge von Natriumnitrat und Oxalsäure greift den Zinnober noch weit energischer an.

Schwefel wird von der Nitrocitronensäure nur schwierig in Schwefelsäure verwandelt.

Das am leichtesten zersetzliche Sulfid, welches von Citronensäure allein schon in der Kälte heftig angegriffen wird, scheint Alabandit zu sein.

Die Reaktionen der Selenide, Telluride und Arsenide u. s. w. sind in genügender Weise in der Tabelle angegeben.

Verhalten der Oxyde. Diese Gruppe enthält so beständige Mineralien wie Korund, Rutil, Cassiterit, Quarz und andere, die natürlich dieser Aufschliessungsmethode widerstehen. Einige wenige Oxyde werden allerdings mehr oder weniger, wie aus der Tabelle ersichtlich, zersetzt; so ist die Zersetzung der Manganoxyde sehr vollkommen und begleitet von einem von der Zerstörung der verwendeten Säure herrührendem Aufbrausen. Hinzufügen von Natriumnitrat ist bezüglich der Oxyde nur beim Uraninit, welcher sich völlig löst, von Erfolg begleitet. Auch die Jodcitronensäuremischung giebt bei dieser Mineralklasse keine besonders bemerkenswerthen Resultate.

Verhalten der Silicate. In ihrer Einwirkung auf Silicate weicht die Citronensäure mehr in der Stärke als in der Art und Weise von der Salzsäure ab; die Silicate, welche durch die Mineralsäure unter Gallertbildung oder ohne diese angegriffen werden, verhalten sich ähnlich zu den organischen Säuren. Von den 75 untersuchten Species wurden 21 in der Kälte, 14 beim Erwärmen von Citronensäure, 12 theilweise durch Jodcitronensäuremischung angegriffen und

29 blieben unaufgeschlossen, und finden sich sämmtliche Namen in der Tabelle. Am leichtesten zersetzen sich die Silicate der Zeolitgruppe.

Weinsäure wirkt stärker, Oxalsäure schwächer als Citronensäure auf diese Mineralien. Viele derselben lösen sich leicht beim Kochen mit einer starken Lösung von Ammoniumfluorid und Citronensäure im Platintiegel.

Verhalten der „verschiedenen Mineralien". Unter diesem Titel sind 38 Mineralien zusammengefasst worden, deren Verhalten ebenso verschieden als ihre Zusammensetzung ist. Es sind dies Fluoride, Phosphate, Sulfate, Wolframate u. s. w., deren Reaktionen man in der Tabelle findet. Wir sehen, dass alle Phosphate leicht von Citronensäure allein angegriffen werden, die Fluoride dagegen nicht; von den Wolframaten Wolframit wenig. Hübnerit widersteht nicht der Nitrocitronensäuremischung, Scheelit hingegen allen Reagentien. Gyps scheint sich in Citronensäurelösung etwas mehr als in Wasser zu lösen, die anderen Sulfate der alkalischen Erden sind aber ganz unlöslich; Wulfenit und Crocoit reagiren hingegen wieder stark beim Kochen.

Die gediegenen Metalle, Silber, Quecksilber, Kupfer, Arsen, Antimon und Wismuth lösen sich mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit in der Nitrocitronensäuremischung, deren grosse Lösungsfähigkeit ferner durch die Thatsache bestätigt wird, dass Blei und Zinn sich in derselben auflösen.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate. Die beigegebene Tabelle, auf die schon mehrfach verwiesen wurde, enthält die durch Einwirkung oben erwähnter Raegentien auf zweihundert Mineralien erhaltenen Resultate. Aus diesen scheint hervorzugehen, dass die Citronensäure in ihrer Eigenschaft, Mineralien zu zersetzen, kaum hinter der Chlorwasserstoffsäure zurücksteht, wodurch erstere entschieden der Mineralsäure gegenüber zur Bestimmung der Species von Vortheil ist. Obgleich einige Reaktionen charakteristisch sind, betrachten wir doch nicht die Tabelle als Schema zur Mineralbestimmung. Auch glauben wir nicht, dass sie ganz frei von Fehlern sei, da ohne eine weitere Untersuchung, die, sobald es die Zeit gestattet, erfolgen soll, es in gewissen Fällen schwer ist, mit Gewissheit anzugeben, ob ein Mineral nur angegriffen (so dass ein oder mehrere Bestandtheile zum Theil in Lösung gebracht sind), oder wirklich zersetzt ist.

Anwendbarkeit im Freien. Die Vortheile, die diese Untersuchungsmethode von Mineralien und Gesteinen im Freien gewährt, sind bedeutend. Viele Geologen und Mineralogen fügen der Ausrüstung ihres Löthrohrbestecks ein Glasfläschchen mit Salzsäure zum Nachweis von Carbonaten bei, aber trotz der hölzernen Umhüllung und grosser Sorgfalt erleidet dasselbe häufig Unfälle. Um solche Un-

annehmlichkeiten ein für alle Mal zu vermeiden, schlage ich vor, statt einer flüssigen Säure die feste Citronensäure zu wählen, welche man bequem in einer Pappschachtel bei sich führen kann, und welche für den Gebrauch in dem gerade im Freien vorhandenen Wasser gelöst wird, Die Leichtigkeit, mit der Kaliumnitrat (oder -nitrit) durch die genannte Säure zerlegt wird, macht es möglich, auch Salpetersäure in fester Form mitzunehmen. Fügt man der Liste trockner Reagentien zur Analyse auf nassem Wege noch Kaliumjodid hinzu, so hat man die Hülfsmittel zum Studium des chemischen Charakters der Mineralien im Felde erheblich vermehrt. Kaliumhydrosulfat zum Zweck der Schwefelsäurebereitung ist bereits schon 1874 in den Comptes rendus von E. Jannettaz empfohlen worden. Der Verfasser hat die beschriebene Methode mit Erfolg bei verschiedenen gewöhnlicheren Mineralien im Freien angewendet und sich zum Zwecke des Arbeitens mit Lösungen eines Satzes 12 cm langer Proberöhren, die sich in einem cylindrischen Pappkasten befanden und deren innerste die gepulverte Citronensäure enthalten kann, bedient.

Verwendung bei geologischen Erscheinungen. Die Verwitterung und Erosion sowohl als auch die Zunahme von Festigkeit bei den Gesteinen wird theilweise auf die chemische Einwirkung verschiedener Lösungsmittel zurückgeführt, unter denen kohlensäurehaltiges Wasser eine bedeutende Rolle spielt. Ist es indessen statthaft, aus Analogiefällen zu schliessen, so erscheint es wahrscheinlich, dass manche von den Geologen unvollkommen erklärte Vorgänge dadurch aufgeklärt werden, dass man sie auf die Einwirkung der organischen Säuren des Erdbodens zurückführt. Wenn Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure in der Hand des Chemikers im Stande sind, Mineralien schnell und vollkommen zu zersetzen, warum sollen nicht Huminsäure, Quellsäure, Apoquellsäure und andere Säuren des Humus im Laufe langer Zeiträume verändernd auf das Gesteinsmaterial der Erdoberfläche einwirken? Das thatsächliche Vorkommen von Verbindungen der Ulminsäure (?), Huminsäure, Quell- und Apoquellsäure mit Ammonium, Natrium, Kalium, Kalk, Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan ist ein Beweis, dass diese organischen Säuren einen erheblichen Einfluss ausüben. Dies ist schon durch das Vorhandensein von Mineralien bewiesen, welche organische Säuren als Bestandtheile enthalten, so beim Wawellit, Thierschit, Mellit, Succinit, Pigotit u. s. w., sowie durch das Vorkommen von Limoniten, die 12.5 bis 15 pCt. Huminsäure (J. Sterry Hunt, Geol. Canada 1863, 510) und von Kohlenwasserstoffen (Dana), die die schlechtbekannten Körper Geocensäure, Georetinsäure und Butyrolimnodinsäure enthalten.

P. Thénard (Comptes rendus, 70, 1412) hat über die aussergewöhnliche Fähigkeit der Azohuminsäure, Kieselsäure zu lösen, mitge-

theilt, und Bischoff, Mulder, Herrmann, Detmer, Senft und viele andere haben Beobachtungen über die geologischen Wirkungen der Humussäuren angestellt. Diese Notizen sind sehr in der Journalliteratur zerstreut und mein Freund A. A. Julien zu New-York, School of Mines, Columbia College, hat seit dem Beginn meiner Versuche alle auf diesen Gegenstand bezüglichen Abhandlungen zusammengestellt, um sie mit seinen eigenen Versuchsergebnissen zusammen bald zu veröffentlichen.

Tabelle über das Verhalten einiger Mineralien gegen Citronensäure mit und ohne Zusatz anderer Reagentien.

I.

Zersetzung des feinen Mineralpulvers durch eine gesättigte Citronensäurelösung.

1. In der Kälte

A. Ohne Gasentwickelung	B. Unter Kohlensäureentwickelung	C. Unter Schwefelwasserstoffentwickelung	D. Unter Abscheidung von Kieselsäure
Clausthalit	Calcit *	Stibnit	Wollastonit
Leucopyrit	Dolomit **	Galenit	Rhodonit *
Atacamit	Gurhofit *	Alabandit *	Chrysolit
Brucit	Ankerit **	Sphalerit	Willemit *††
Gummit	Rhodochrosit **	Pyrrhotit	Nephelit
Pyromorphit **	Smithsonit **		Lapis lazuli
Mimetit	Aragonit *		Chondrodit
Triphylit	Witherit *		Pectolit *††
Triplit	Strontianit *		Laumontit *††
Vivianit *	Barytocalcit *		Chrysocolla *
Libethenit *	Cerussit *		Calamin *††
Olivenit *	Malachit *		Apophyllit
Pseudomalachit	Azurit **		Thomsonit *
Wavellit			Natrolit *††
Pharmacosiderit *			Mesolit *
Torbernit			Analcit
Autunit			Chabazit
Ulexit *			Herschelit ††
Cryptomorphit *			Stilbit
Anglesit			Deweylit
Brochantit *			Prochlorit

2. Beim Kochen

E. Ohne Gasentwickelung	F. Unter Kohlensäureentwickelung	G. Unter Schwefelwasserstoffentwickelung	H. Unter Abscheidung von Kieselsäure
Cuprit *	Hausmannit †	Bornit	Tephroit ††
Zinkit	Pyrolusit *†	Jamesonit **	Ilvait
Melaconite	Manganit †	Bournonit **	Phlogopit **
Goethit **	Peilomelan *†	Boulangerit	Datolit *††
Limonit **	Wad *†	Kermesit	Prehnit **
Allanit (?)	Magnesit *		Heulandit
Apatit **	Siderit *		Serpentin
Wolframit **			Chrysotil
Wulfenit			Retinalit
Crocoit			Bastit
Gyps **			Genthit
			Gieseckit **
			Jefferisit
			Masonit **
und die unter A.	und die unter B.	und die unter C.	und die unter D.

II.

Zersetzung durch Citronensäurelösung unter Zusatz von Reagentien beim Kochen.

I. Bei Zusatz von Natriumnitrat		K. Bei Zusatz von Kaliumjodid	
Silber	Cobaltit *	Realgar **	Actinolit **
Quecksilber	Ullmannit *	Operment **	Pargasit **
Kupfer	Marcasit *	Zinnober *	Olivin
Arsenik	Arsenopyrit *	Hematit **	Almandit
Antimon	Nagyagit	Menaccanit **	Pyrop
Wismuth	Covellit *	Washingtonit **	Colophonit
Schwefel **	Berthierit *	Magnetit **	Epidot
Wismuthinit	Pyrargyrit	Franklinit	
Domeykit *	Tetrahedrit *	Braunit	
Argentit	Tennantit *	Enstatit	und die meisten
Hessit	Stephanit	Hypersthen	der unter A, B,
Chalcocit *	Polybasit *	Augit	C, D, E, F, G, H
Tiemannit *	Enargit *	Spodumen **	und I angeführten
Millerit *	Uraninit *	Hornblende **	
Niccolit *	Hübnerit		
Pyrit *			
Chalcopyrit *			
Linnaeit	und die		
Smaltit *	unter C. und G.		

III.

L. Durch obige Reagentien nicht zerlegbare Mineralien.

Graphit	Fibrolit	Chromit	Oligoklas
Molybdänit	Kyanit	Chrysoberyll	Albit
Diopsid	Topas	Cassiterit	Orthoklas
Petalit	Titanit	Rutil	Turmalin
Asbest	Staurolit	Quarz	Kaolin
Beryll	Bowenit	Hyalit	Ripidolit
Zirkon	Talk	Muscovit	Columbit
Vesuvianit	Prustit	Lepidolit	Samarskit
Zoisit	Fluorit	Wernerit	Scheelit
Iolit	Kryolit	Leucit	Baryt
Biotit	Korund	Anorthit	Cölestit
Andalusit	Spinel	Labradorit	Anhydrit

Die entwickelten Gase wurden mit Bleipapier, die Lösungen mit den entsprechenden Reagentien geprüft.

Hartford, Conn. Trinity College, im März 1880.

* Vollständig zersetzt oder aufgelöst.
** Schwach angegriffen.
† Die entwickelte Kohlensäure stammt von der Citronensäure.
†† Gelatinirt.

191. H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Brom und Wasser erhielten Limpricht und Delbrück [1]) neben Perbromäthylen Tribromäthylenbromid und Tetrabrombuttersäure, eine Säure $C_4H_2Br_2O_4$, welche sie von der Dibrommaleïnsäure von Kekulé für verschieden hielten und Dibromfumarsäure nannten. Es schien mir wünschenswerth, das Verhalten der Mucobromsäure auch gegen trocknes Brom kennen zu lernen.

Bei 100—130° geht die Reaktion nur langsam vor sich, bei 140—150° dagegen verläuft sie rasch und zur vollständigen Zersetzung der Mucobromsäure braucht man nur ein Molekül Brom auf zwei Moleküle Mucobromsäure anzuwenden. Beim Oeffnen der Röhren ent-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 165, 293.

weicht Bromwasserstoff, dem nur wenig Kohlensäure beigemischt ist und das halbfeste Reaktionsprodukt besteht aus Dibrommaleïnsäureanhydrid, dem Körper, den O. R. Jackson und ich [1]) unter dem Namen Brommucobromsäure beschrieben haben, neben einer kleinen Menge gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Wird der Röhreninhalt mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich Dibrommaleïnsäure auf, während die Brommucobromsäure und der grösste Theil der Dibrombernsteinsäure zurückbleibt. Zur Reinigung der Dibrommaleïnsäure wurde diese in das Baryumsalz übergeführt und dieses, nach mehrFällen aus seiner wässerigen Lösung mit Alkohol, aus Wasser umkrystallisirt. Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz bildet schöne, rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure langsam verwittern und sich beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung entwässern lassen. In dem lufttrocknen Salze ergab die Analyse:

	Berechnet für $BaC_4Br_2O_4 2H_2O$	Gefunden	
Ba	30.78	30.86	30.63.

In heissem Wasser ist das Salz kaum reichlicher löslich, als in kaltem, in verdünntem Alkohol fast unlöslich. 100 Theile einer nach V. Meyer bereiteten, bei 19° gesättigten Lösung enthielten 5.66 Theile wasserfreien Salzes. Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber aus verdünnten, wässerigen Lösungen der freien Säure in langen, breiten Nadeln, aus concentrirten in kleinen Prismen nieder, die beim Erhitzen oder auch beim Schlag heftig explodiren und 44.22 pCt. Ag enthalten, berechnet 44.27 pCt. Das Bleisalz ist ebenfalls als krystallinischer Niederschlag zu erhalten.

Aus dem reinen Barytsalz wurde die Säure mit normaler Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ihre wässerige Lösung an der Luft verdunstet und von dem unzersetzt gebliebenen Barytsalz mittelst alkoholfreien Aethers getrennt. Die im Exsiccator getrocknete Säure enthielt 59.37 pCt. Brom (berechnet 58.38). Der Bromgehalt wurde durch Kochen mit Chloroform nicht wesentlich verändert (59.08), ebensowenig durch Auflösen in Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung an der Luft (59.38). Endlich wurde der Bromgehalt der beim Auflösen des reinen Anhydrids in heissem Wasser dargestellten, an der Luft getrockneten Säure zu 59.15 pCt. gefunden. Die Säure war sonach schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in ihr Anhydrid übergegangen. Der Schmelzpunkt der analysirten Substanz wurde bei 120 — 125° gefunden, von einem eigentlichen Schmelzpunkt der Säure kann jedoch kaum die Rede sein. Die Säure war in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht löslich, in Benzol, Ligroin, Chloroform, oder Schwefelkohlenstoff dagegen, auch beim Sieden, fast un-

[1]) Diese Berichte XI, 1678.

löslich. Aus ätherhaltigem Chloroform krystallisirt sie in fein verfilzten Nadeln. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur langsam, sehr leicht jedoch mit den Dämpfen concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Das Anhydrid liess sich beim Erhitzen der Säure im Kohlensäurestrom leicht rein erhalten. Es sublimirt in breiten, glänzenden Nadeln, die bei 114—115° schmelzen, sich langsam in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff lösen. —

	Berechnet für $C_4Br_2O_3$	Gefunden
C	18.75	18.65
H	—	0.02
Br	62.50	62.61.

Da das beim Erhitzen der Mucobromsäure mit Brom erhaltene Produkt sich unter Zurücklassen der Dibrombernsteinsäure in kaltem Chloroform auflöste, war die Dibrommaleïnsäure zunächst als Anhydrid vorhanden.

Abgesehen von dem höheren Schmelzpunkt stimmt diese aus der Mucobromsäure gewonnene Säure in ihren Eigenschaften fast vollkommen mit Kekulé's Dibrommaleïnsäure überein. Zur näheren Vergleichung habe ich diese nach Kekulé aus Bernsteinsäure dargestellt, nur war ich genöthigt, eine grössere Menge Brom und Wasser im Verhältniss zur Bernsteinsäure anzuwenden um eine erhebliche Ausbeute zu erhalten. Statt das bromwasserstoffhaltige Destillat im Vacuum verdunsten zu lassen, habe ich es gleich aus kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Barytsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Das aus Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Salz ergab:

	Berechnet für $BaC_4Br_2O_4.2H_2O$	Gefunden	
Ba	30.78	30.79	30.91.

100 Theile der bei 20° gesättigten Lösung enthielten 5.71 Theile wasserfreien Salzes. Der Schmelzpunkt der aus dem Barytsalz dargestellten Säure lag bei 120—123°. Diese Säure habe ich nicht analysirt, die von Kekulé veröffentlichten Brombestimmungen [1]) sind jedoch etwas zu hoch ausgefallen (58.98 und 59.08 statt der berechneten 58.38) und weichen nicht erheblich von der oben gegebenen, mit der aus Mucobromsäure dargestellten Säure ausgeführten Bestimmungen ab. Beim Erhitzen der Säure im Kohlensäurestrom wurde das bei 114—115° schmelzende Anhydrid erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 130, 8.

	Berechnet für $C_4Br_2O_3$	Gefunden
C	18.75	18.85
H	—	0.10
Br	62.50	62.34.

Dieses Anhydrid, in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, gab ein mit dem früher gewonnenen identisches Salz.

	Gefunden	Berechnet
Ba	30.69	30.78.

100 Theile der bei 19° gesättigten Lösung enthielten 5.58 Theile wasserfreien Salzes. Die aus Bernsteinsäure und Mucobromsäure erhaltenen Säuren sind somit identisch.

Die Versuche von Limpricht und Delbrück mit wässrigem Brom habe ich auch wiederholt, die auf diese Weise dargestellte Säure jedoch noch nicht näher untersucht, da eine qualitative Prüfung keine Verschiedenheiten von der meinigen wahrnehmen liess und nach ihrer Entstehungsweise an ihrer Identität kaum zu zweifeln war [1]).

Die Brommucobromsäure und Dibrombernsteinsäure liessen sich mittelst kalten Chloroforms leicht von einander trennen. Das abfiltrirte Chloroform liess beim Verdunsten ein allmälich krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Diese wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 55—56° [2]), zeigte die eigenthümliche Farbenreaktion der Brommucobromsäure mit Barythydrat und enthielt 74.68 pCt. Brom (ber. 74.76).

Die in kaltem Wasser und Chloroform schwerlösliche Dibrombernsteinsäure, aus heissem Wasser umkrystallisirt, enthält 57.83 pCt. Brom (ber. 57.97). Beim Erhitzen blieb sie bis gegen 200° unverändert, bei etwas höherer Temperatur war alles verflüchtigt. Die in Tropfen condensirte und wieder erstarrte Substanz schmolz bei 126°.

Die Mengen der sich bildenden Dibrommaleïnsäure und Brommucobromsäure wurden fast gleich gross gefunden und forderten zu ihrer Bildung etwa 70 pCt. der angewendeten Mucobromsäure. Die Dibrombernsteinsäure war nur in kleiner Menge vorhanden, und verdankt ihre Entstehung wohl der reducirenden Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Dibrommaleïnsäure oder auf die sich zunächst bildende Tribrombernsteinsäure. Andere Produkte habe ich nicht iso-

---

[1]) Das von Limpricht und Delbrück analysirte, im Vacuum getrocknete Salz enthielt 31.9 pCt. Brom, während der Barytgehalt für $BaC_4Br_2O_4\ 2H_2O$ ebenfalls irrthümlich zu 31.9 (statt 30.78) berechnet wurde (Ann. Chem. Pharm. 165, 295). Da dieses Salz nach meinen Versuchen sein Krystallwasser über Schwefelsäure langsam verliert, kann ihr scheinbar abweichendes Resultat nicht befremden.

[2]) Den Schmelzpunkt der mittelst Phosphorbromids dargestellten Brommucobromsäure haben O. R. Jackson und ich zu 52.56° angegeben. Nach häufig wiederholter Krystallisation aus Alkohol schmilzt sie ebenfalls bei 55.56°.

liren können, die Brommucobromsäure war jedoch häufig mit einer kleinen Menge eines farblosen Oeles verunreinigt und in den letzten Mutterlaugen des dibrommaleïnsauren Baryts schien eine Spur eines leichter löslichen Barytsalzes neben Brombaryum vorhanden.

Diese ziemlich glatt verlaufende Reaktion schien für die Aldehydnatur der Mucobromsäure zu sprechen und forderte zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel auf. Vorläufige Versuche, die O. R. Jackson und ich schon früher anstellten, hatten gezeigt, dass die Mucobromsäure von wässeriger Chromsäure in der Kälte nicht angegriffen, beim Sieden dagegen fast vollständig verbrannt wurde. Eine sorgfältige Wiederholung des Versuches zeigte nun, dass eine nur eben nachweisbare Spur der Dibrommaleïnsäure auf diese Weise gebildet wurde. Glatter verläuft die Oxydation mit Bromwasser, oder auch verdünnter Salpetersäure, indem nach mehrstündigem Kochen die Mucobromsäure zum Theil in die Dibrommaleïnsäure übergeht [1]), es entwickelt sich jedoch in beiden Fällen viel Kohlensäure. Die Einwirkung von Silberoxyd wurde schon von Schmelz und Beilstein [2]) versucht und ein schwerlösliches Silbersalz erhalten, dem die Formel $C_7 H_2 Br_2 Ag_2 O_5$ beigelegt wurde. Die von Schmelz und Beilstein veröffentlichten Analysen genügen schon, zu beweisen, dass das von ihnen erhaltene Salz bibrommaleïnsaures Silber war.

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.25	44.27
Br	32.47	32.78.

Dieses Silbersalz habe ich dargestellt und in das Barytsalz übergeführt, um dieses mit dem auf andere Weise erhaltenen dibrommaleïnsauren Baryt vergleichen zu können. In dem an der Luft getrockneten Salz waren 30.84 pCt. Ba enthalten (ber. 30.78). 100 Theile der bei 18.5° gesättigten Lösung enthielten 5.61 Theile des wasserfreien Salzes. Es geht also die Mucobromsäure, mit Silberoxyd behandelt, in die Dibrommaleïnsäure von Kekulé über.

Aus der Bildung der Brommucobromsäure und Acetmucobromsäure haben O. R. Jackson und ich früher das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Mucobromsäure gefolgert, eine Annahme, die in direktem Widerspruch mit den oben beschriebenen Versuchen steht. Das eigenthümliche Verhalten der Brommucobromsäure gegen Alkalien war es, worauf wir ein besonderes Gewicht legten. Die tief indigoblaue Färbung, welche wir beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit Barytwasser erhielten, so wie die sehr geringe Bildung von Malonsäure und Bomacetylen beim Kochen mit überschüssigem Baryt-

---

[1]) Bei der Darstellung der Mucobromsäure bildet sich Dibrommaleïnsäure, die sich in den Mutterlaugen leicht nachweisen lässt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 284.

wasser, wie wir damals beobachteten, hatte man von dem einfachen Bromanhydrid der Mucobromsäure kaum erwartet. Dass die Brommucobromsäure ein solches Anhydrid vorstellt, wird jedoch durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Wasser und mit Alkohol bewiesen. Obwohl die Brommucobromsäure gegen Wasser ziemlich beständig ist, wird sie beim längeren Kochen am Rückflusskühler allmählich in Mucobromsäure (Schmpkt. 120°) übergeführt und beim Erhitzen mit Alkohol wird der bei 51° schmelzende Aethyläther, wenn auch schwieriger erhalten. Da der Mucobromsäureäthyläther nach längerem Erhitzen mit Acetylchlorür auf 130—140° unverändert wieder erhalten wurde (Schmpkt. 50°, Brom gef. 56.32, ber. 55.94), so war die früher erhaltene Acetverbindung das entsprechende Acetanhydrid. —

Die Mucobromsäure muss also als der Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure von Kekulé angesehen werden.

Dass diese Säure in der That der Maleïnsäurereihe angehört, wird durch die Versuche von Brandowski [1]), sowie durch den oben gelieferten Nachweis, dass sie sich unverändert aus ihrem Anhydrid erhalten lässt, bewiesen. Durch diese nähere Beziehung der Mucobromsäure zur Maleïnsäure gewinnt das Studium der von der Mucobromsäure resp. Mucochlorsäure sich bildenden substituirten Acrylsäuren an Interesse.

Cambridge, 12. März 1880.

---

192. C. F. Mabery u. H. B. Hill: Ueber die Oxydationsprodukte der Dimethylharnsäure.

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Dimethylharnsäure wird von Salpetersäure oder auch von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Methylalloxan und Methylharnstoffe übergeführt. Zum Nachweis des Methylalloxans haben wir genau nach derjenigen Methode gearbeitet, welche dem Einen von uns früher bei der Untersuchung der Methylharnsäure allein übereinstimmende Zahlen geliefert hatte.[2]) Nach der Oxydation mit möglichst wenig Salpetersäure wurde der Säureüberschuss mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, mit Alkohol verdünnt und das methylalloxansaure Calcium durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Berechnet für $C_5H_4N_2O_5Ca$		Gefunden	
C	28.30	28.21	—	—
H	1.88	2.09	—	—
Ca	18.87	18.77	18.78	18.97.

[1]) Diese Berichte XII, 2212.
[2]) Diese Berichte IX, 1092.

Nach der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde das Chlorkalium mit Alkohol entfernt und die eingedampfte Lösung mit Salpetersäure versetzt. Nach einiger Zeit hatten sich Krystalle des salpetersauren Methylharnstoffs in reichlicher Menge ausgeschieden, die aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet wurden. Die Verbrennung ergab:

	Berechnet für $C_2H_6N_2O.HNo_3$	Gefunden
C	17.81	18.09 .
H	5.11	5.15.

Bei dieser Oxydation mit chlorsaurem Kali haben wir jedesmal eine kleine Menge einer in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslichen Substanz erhalten, die aus Wasser in grossen, wasserhellen, zugespitzten, bei etwa 160° schmelzenden Prismen krystallisirte. Die Analyse gab Zahlen, die ihren einfachsten Ausdruck in der Formel $C_5H_6N_2O_3$ finden

	Berechnet	Gefunden
C	42.25	42.77
H	4.22	4.21
N	19.72	19.27.

Dieser Körper giebt mit Ammoniak keine Färbung und wird von concentrirter Salpetersäure, in welcher er sich beim Erwärmen löst, scheinbar nicht verändert. Er besitzt die Eigenschaften einer Säure, wir konnten jedoch keine gut charakterisirten Salze isoliren. Beim Erwärmen mit Alkalien spaltet er sich in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin (qualitativ nachgewiesen) und eine Säure, deren Baryt- und Bleisalze in Wasser schwer löslich waren. Auf weitere Versuche mit diesem Körper haben wir einstweilen verzichten müssen, da er sich nur in kleinen Mengen bildet und wir bis jetzt die nöthigen Bedingungen, um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, nicht haben finden können.

Wird die Dimethylharnsäure mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, so bildet sich das bei 149° schmelzende Methylparaban. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	37.50	37.35
H	3.13	3.45.

Es sind also in der Dimethylharnsäure die zwei Methylgruppen mit verschiedenen Harnstoffresten verbunden.

Eine entsprechendes Dimethylallantoin haben wir bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali bis jetzt nicht erhalten können.

Cambridge, 12. März 1880.

193. C. L. Reimer: Zur Kenntniss des Alphatoluylamids.

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Bei der Darstellung von Benzylcyanid habe ich als Nebenprodukt einen schön krystallisirenden Körper erhalten, der sich bei der Untersuchung als Alphatoluylamid erwies. Diese Verbindung ist bereits von Moeller und Strecker [1]) aus Alphatoluylchlorid und Ammoniak dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden, weshalb ich im Folgenden ihre Darstellung und Eigenschaften mittheile:

400 g käufliches Benzylchlorid und 250 g Cyankalium wurden in Alkohol gelöst, der mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnt war und alsdann gekocht, bis keine Ausscheidung von Chlorkalium mehr zu bemerken war. Sodann wurde der Alkohol abdestillirt und das gebildete Benzylcyanid mit Wasserdämpfen übergetrieben. Im Rückstand blieb eine klare Flüssigkeit, auf welcher ein braunes Harz schwamm. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich nahezu farblose, silberglänzende Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder noch besser Benzol leicht rein erhalten werden konnten. Dieselben lösen sich sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 155° (uncorr.). Die Elementaranalyse ergab die Formel C_8H_9NO:

		Berechnet	Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	71.11	71.37	70.53	—
H_9	9	6.67	6.72	6.79	—
N	14	10.37	—	—	10.91.

Beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Salzsäure zerfällt der Körper glatt in Ammoniak und Alphatoluylsäure, welche letztere durch ihre Krystallform, den bei 76° liegenden Schmelzpunkt, den pferdestallartigen Geruch u. s. w. unzweifelhaft erkannt wurde.

Die Ausbeute an Alphatoluylamid beträgt nur etwa 1 pCt. des angewandten Benzylchlorids.

Kocht man eine wässrige Lösung von Alphatoluylamid mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres auf, und beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln einer bei 208° schmelzenden Quecksilberverbindung aus.

Die obige Bildungsweise des Alphatoluylamids ist auffallend, da die Nitrile sich im Allgemeinen nicht durch Aufnahme von Wasser in Amide überführen lassen.

Leyden, Universitätslaboratorium.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 118, 69.

194. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid und Phenylessigsäure bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 31. Marz 1880.)

Vor etwa zwei Jahren liess Hr. J. W. Doyer [1]) im hiesigen Laboratorium Brom auf Benzylcyanid bei 150 — 160° einwirken, um ein in der Seitenkeite bromirtes Produkt darzustellen. Statt dessen erhielt er aber einen bromfreien, bei 158° schmelzenden Körper, dem er die empirische Formel C_8H_6N zuschrieb. Derselbe lieferte ihm beim Verseifen eine bei 155° schmelzende Säure, für welche er die Formel $C_{93}H_{16}O_4$ aufstellte. Da die Natur der obigen Reaktion durch diese Formeln nicht aufgeklärt war, so habe ich, von Prof. Franchimont veranlasst, die Untersuchung von Neuem aufgenommen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das von Doyer erhaltene Nitril ein dicyanirtes Stilben ist und nach der Gleichung:

$$2C_6H_5\cdots CH_2\cdots CN + 2Br_2 = 4HBr + \begin{matrix} C_6H_5\cdots C\cdots CN \\ \vdots\vdots \\ C_6H_5\cdots C\cdots CN \end{matrix}$$

entsteht.

Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid.

Bei der Darstellung des bei 158° schmelzenden Körpers verfuhr ich im Wesentlichen nach der Vorschrift von Doyer. Das Benzylcyanid, welches nach der Methode von Canizzaro [2]) bereitet war, wurde in einen Kolben gebracht, der durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging das Rohr eines Tropftrichters, dessen in eine Spitze ausgezogenes Ende fast bis auf den Boden reichte, durch die andere ein Rohr zur Ableitung des gebildeten Bromwasserstoffs, welches in eine mit Wasser gefällte Vorlage tauchte. In den Tropftrichter wurde das Brom gebracht, und zwar 27 g Brom auf 20 g Benzylcyanid. Der Kolben wurde im Oelbad auf etwa 170° erhitzt und dann das Brom in kleinen Mengen zufliessen gelassen. Es findet heftige Bromwasserstoffentwicklung statt. Im Anfang scheiden sich in geringer Menge Krystalle ab, die sich aber im Laufe der Operation wieder auflösen. Nachdem alles Brom zugesetzt ist, hört auch die Gasentwicklung bald auf und das Wasser steigt aus der Vorlage zurück. Man lässt nun erkalten, wobei das Reaktionsprodukt zu einem schwarzen Kuchen erstarrt. An der Luft stösst es Dämpfe von stechendem Geruch aus, welche die Augen ausserordentlich angreifen. Es wurde durch Waschen mit Wasser von anhaftendem Bromwasserstoff befreit, durch Kochen mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform gelöst und die Lösung

[1]) Inauguraldissertation, Leiden 1878.
[2]) Ann. de Chim. et Phys. 1855, t. 45, 468.

in einer Schale eingedampft. Der hierbei ausgeschiedene Krystallbrei wurde unter wiederholtem Befeuchten mit Aether zwischen Filtrirpapier scharf ausgepresst, wobei das beigemengte, schwarze Harz grösstentheils entfernt wird, und dann mit Benzol gekocht. Dabei löst sich der grösste Theil auf, während ein gelbes, krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Dicyanstilben.

Beim Erkalten der benzolischen Lösung scheiden sich glänzende, röthlich gefärbte Blättchen ab, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigsäure farblos erhalten werden. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und namentlich in Chloroform. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Doyer's Angabe bei 158°. Bei der Analyse erhielt ich indess andere Resultate als Doyer, welche zu der empirischen Formel C_8H_5N führten:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_8	96	83.48	83.19	83.27	82.98	—
H_5	5	4.35	4.41	4.68	4.57	—
N	14	12.17	—	—	—	12.21.

Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 25 — 30 pCt. des angewandten Benzylcyanids.

Diphenylfumarsäureanhydrid.

Durch Kochen mit einem gleichen Gewicht Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird der obige Körper unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rest unter Zusatz von Wasser verjagt und dann Salzsäure zugefügt. Es fällt ein flockiger, gelblicher Niederschlag, welchen man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelblich gefärbten, bei 155° schmelzenden Nadeln erhält. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Körper in gut ausgebildeten, gelben Prismen. Beim Erhitzen sublimirt er unzersetzt in feinen Nadeln. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich, in kochendem löst er sich in geringer Menge und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab die Formel $C_{16}H_{10}O_3$:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_{16}	192	76.80	76.36	76.99	77.18
H_{10}	10	4.00	4.04	4.02	4.23.

Hieraus folgt, dass die empirische Formel des Nitrils zu verdoppeln und demnach $C_{16}H_{10}N_2$ oder $C_{14}H_{10}(CN)_2$ zu schreiben

ist. Die ihm entsprechende Säure würde die Formel $C_{16}H_{12}O_4$ haben; der durch Verseifung des Nitrils erhaltene Körper muss daher als das innere Anhydrid dieser Körper aufgefasst werden. Diese Auffassung wurde durch die Analyse der Silbersalze und des Aethyläthers bestätigt, welche in der That einer Säure von der Formel $C_{16}H_{12}O_4$ entsprechen. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig, sondern geht bei ihrer Abscheidung sofort in ihr Anhydrid über.

Das neutrale Kaliumsalz erhält man durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anhydrids mit alkoholischem Kali in langen, farblosen Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und starker Kalilauge schwer löslich.

Das Ammoniumsalz ist schwer in reinem Zustande zu erhalten. Das Anhydrid löst sich nur in einem grossen Ueberschusse von Ammoniak auf, beim Eindampfen der Lösung erhält man ein Gemisch von Anhydrid und Ammoniumsalz.

Das neutrale Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralisirten Lösung des Anhydrids als amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Eine Silberbestimmung ergab:

	Berechnet auf $C_{16}H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	44.81	44.63.

Das saure Silbersalz entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anhydrids mit alkoholischem Silbernitrat. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, lässt sich aber aus viel kochendem umkrystallisiren. Es bildet farblose Nadeln. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet auf $C_{16}H_{11}O_4Ag$		Gefunden
C_{16}	192	51.20	51.03
H_{11}	11	2.93	3.54
Ag	108	28.80	28.55.

Bei vorsichtigem Erhitzen zerfällt dies Salz in Silberoxyd, Wasser und das Anhydrid.

Das Baryumsalz, durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Baryumchlorid erhalten, ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Das Calciumsalz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wurde durch Kochen des Anhydrids mit Kalkmilch und Eindampfen der Lösung erhalten.

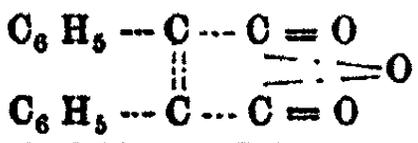
Bei der Destillation des Kalksalzes mit Aetzkalk ging ein hellbraunes Oel über, welches rasch krystallinisch erstarrte. Es wurde in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich glänzende Nadeln aus, welche durch ihren bei 121° liegenden Schmelzpunkt und den sehr charakteristischen, ziegelrothen Niederschlag, der auf Zusatz von Fritzsche's Reaktiv (Dinitroanthrachinon) zu der

alkoholischen Lösung entstand, als Stilben erkannt wurden. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}$		Gefunden
C_{14}	168	93.33	92.57
H_{12}	12	6.67	6.75.

In der von den Krystallen abfiltrirten Mutterlauge befand sich neben Stilben nur eine sehr geringe Menge eines Oels von bittermandelölartigem Geruch.

Diese Bildung des Stilbens beweist, dass die Constitution des Anhydrids der Formel



entspricht; es ist das Anhydrid einer Stilbendicarbonsäure, welche man bezeichnender Diphenylfumarsäure nennen kann.

Das Nitril dieser Säure, welches aus Benzylcyanid und Brom entsteht, ist folglich als Dicyanstilben zu bezeichnen.

Die Anhydridnatur des Diphenylfumarsäureanhydrids zeigt sich in seiner Unlöslichkeit in kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur, sowie seiner Schwerlöslichkeit in Ammoniak.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Anhydrids mit Eisenchloridlösung, so bleibt sie zunächst farblos, färbt sich aber bei schwachem Erwärmen blutroth und scheidet schliesslich einen amorphen, rothen Niederschlag ab.

In alkalischer Lösung ist das Diphenylfumaranhydrid leicht oxydirbar. Es reducirt alkalische Silber- und Kupferlösungen beim Kochen. Durch Kaliumpermanganat wird es schon in der Kälte zu Benzoësäure oxydirt.

Mit Brom scheint es sich nicht zu verbinden, wenigstens wird seine Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Brom auch bei längerem Kochen nicht verändert.

Diphenylfumarsäureäthyläther.

Dieser Körper wurde durch Kochen des neutralen Silbersalzes mit durch Alkohol verdünntem Jodäthyl dargestellt. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich auf Zusatz von Wasser Oeltropfen ab, welche bald krystallinisch erstarrten. In einer Mischung von Alkohol und Chloroform gelöst, krystallisirt der Körper in sehr schönen, zugespitzten Prismen, welche bei 54° schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist er nur in geringem Grade flüchtig. Er löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet auf $C_{20}H_{20}O_4$		Gefunden
C_{20}	240	74.07	74.20
H_{20}	20	6.18	6.67.

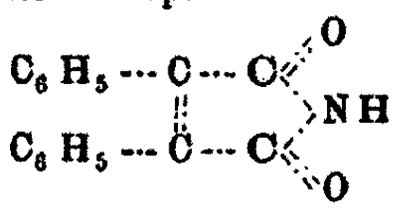
Bei der Destillation zersetzt sich der Aether, anscheinend unter Bildung von Stilben.

Diphenylfumarimid.

Erhitzt man Diphenylfumaranhydrid in einem zugeschmolzenen Rohr mit wässrigem Ammoniak auf 180°, so erhält man grosse, gelbe Nadeln, welche bei 213° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Bei der Analyse erwies sich der Körper als Diphenylfumarimid:

	Berechnet auf $C_{16}H_{10}O_2NH$		Gefunden I.	II.
C_{16}	192	77.11	76.70	—
H_{11}	11	4.42	4.42	—
N	14	5.62	—	5.50.

Die Constitution dieses Körpers wird durch die Formel



ausgedrückt.

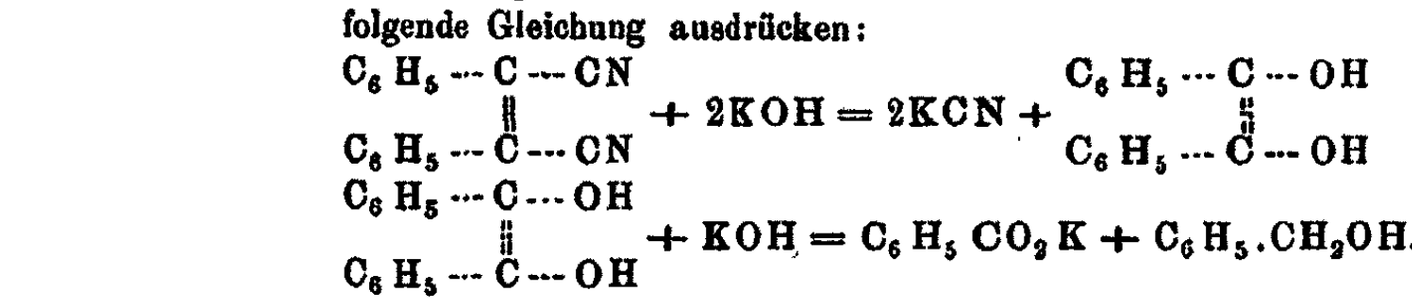
Das Diphenylfumarimid ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. In Kalilauge löst es sich beim Kochen auf, beim Erkalten krystallisirt diphenylfumarsaures Kalium aus.

Benzoësäure aus Dicyanstilben.

Neben dem Diphenylfumaranhydrid entstehen bei der Verseifung des Dicyanstilbens stets geringere Mengen von Blausäure und Benzoësäure, von welchen die erstere durch den Geruch und die Bildung von Berlinerblau, die zweite durch den bei 121° liegenden Schmelzpunkt und eine Silberbestimmung im Silbersalz identificirt wurde:

	Berechnet auf $C_7H_5O_2Ag$	Gefunden
Ag	47.11	46.90.

Zur Gewinnung der Benzoësäure braucht man nur die vom Diphenylfumaranhydrid abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln. Die Bildung von Benzoësäure und Blausäure lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung ausdrücken:



Verhalten des Dicyanstilbens gegen Zink und Salzsäure.

Eine alkoholische Lösung von Dicyanstilben wurde mit Zink versetzt und nach und nach Salzsäure zugefügt, bis die anfangs röthlich gefärbte Flüssigkeit völlig entfärbt war. Sie wurde filtrirt und mit viel Wasser versetzt. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher aus Alkohol in kleinen, bei 208° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Der Körper erwies sich als stickstoffhaltig. Die Ergebnisse der Analyse stimmen am besten auf die Formel C_8H_7N, obwohl der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde:

	Berechnet auf C_8H_7N		Gefunden I.	II.	III.
C_8	96	82.05	81.76	81.86	—
H_7	7	5.98	5.35	5.66	—
N	14	11.97	—	—	11.99.

Die Molekularformel des Körpers ist vermuthlich $C_{16}H_{14}N_2$, jedoch lässt sich über seine Constitution einstweilen nichts Gewisses sagen, da er sehr wenig reaktionsfähig zu sein scheint. Er zeigt weder die Eigenschaften eines Nitrils noch die einer Base. Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali wird er unter Bildung von Cyankalium und harzigen Produkten zersetzt, auch beim Kochen mit Mineralsäuren verharzt er.

Wie schon oben bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid neben Dicyanstilben ein zweiter, in Benzol fast unlöslicher Körper. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, orangegelben Nadeln, welche bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Er scheint dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Dicyanstilben zu besitzen. Durch Säuren und Alkalien wird er äusserst schwer angegriffen. Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt.

Einwirkung von Brom auf Phenylessigsäure.

Es lag die Frage nahe, ob andere Toluolderivate mit Brom in ähnlicher Weise, wie Benzylcyanid reagiren. Zunächst habe ich die Phenylessigsäure in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass sie in der That durch Brom in Diphenylfumarsäureanhydrid übergeführt werden kann. Die Reaktion erfordert aber eine sehr hohe Temperatur und verläuft weit weniger glatt als beim Benzylcyanid.

20 g Phenylessigsäure wurden auf 230 — 240° erhitzt und allmählig 24 g Brom zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die schwarz gefärbte Masse in wenig Alkohol gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit viel Wasser verdünnt, wodurch eine er-

hebliche Menge schwarzen Harzes ausgefällt wurde. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Salzsäure ein gelber Niederschlag ausgeschieden, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper erwies sich sowohl durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften, wie durch die Analyse als Diphenylfumaranhydrid. Letztere ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	76.80	76.10
H_{10}	10	4.00	4.17.

Die Ausbeute betrug nur etwa 5 pCt. der angewandten Phenylessigsäure. In weit grösserer Menge war daneben Benzoësäure entstanden. Dies ist nicht auffallend, da beim Uebergang von Phenylessigsäure in Diphenylfumaranhydrid Wasser frei wird, welches natürlich zu secundären Reaktionen Veranlassung giebt:

$$2C_6H_5.CH_2.COOH + 2Br_2 = 4HBr + \begin{matrix} C_6H_5\cdots C\cdots C \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5\cdots C\cdots C \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Ich werde versuchen diese Reaktion auf andere Derivate des Toluols auszudehnen.

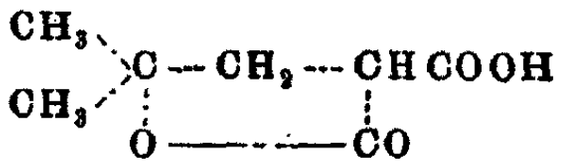
Leiden, Universitätslaboratorium.

---

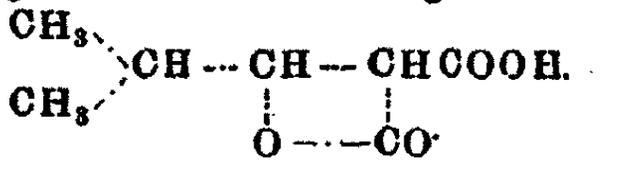
195. Julius Bredt: Zur Constitution der Lactone.

(Eingegangen am 26. März.)

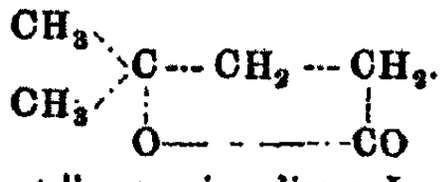
Vor Kurzem[1]) sprach Erlenmeyer die Ansicht aus, dass der Terebinsäure die Constitution:



zukomme, im Gegensatz zu der früher angenommenen Formel:



Das aus der Terebinsäure durch Kohlensäureabspaltung entstehende Lacton[2]) wäre demnach zu schreiben:



Durch eine neue Darstellungsweise dieses Lactons ist es mir nun

[1]) Diese Berichte XIII, 305.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 259.

gelungen, die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Ansicht sehr wahrscheinlich zu machen.

In seiner Arbeit über: „Hydroxylirung durch direkte Oxydation“[1]) kommt Richard Meyer zu dem Schluss, dass nur solche Wasserstoffatome durch Oxydation direkt in Hydroxyl überführbar sind, welche isolirt am Kohlenstoff stehen, so dass durch deren Hydroxylirung eine tertiäre Verbindung entsteht.

Für die Isobutylameisensäure hat W. v. Miller[2]) in neuester Zeit bewiesen, dass bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali die β-Hydroxyisobutylameisensäure und neben diesem tertiären Carbinol keine andere Oxysäure entsteht[3]). Aus der Isocapronsäure musste folgerecht eine γ-Oxysäure entstehen und, war dieselbe identisch mit derjenigen, welche aus dem Lacton der Isocapronsäure durch Kochen mit Alkalien erhalten wird[4]), so durfte sie in freiem Zustand nicht existenzfähig sein, sondern musste aus ihrem Salze freigemacht in das Lacton übergehen. Der Versuch hat nun diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Bei der Oxydation wurde genau nach den Angaben von Miller verfahren, von den ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirt, auf ein kleines Volum eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und nochmals destillirt. Jetzt geht nur noch Lacton mit über und kann durch kohlensaures Kali als wasserhelles Oel abgeschieden werden. Der Siedepunkt lag nach dem Trocknen mit geglühtem, kohlensauren Kali genau bei 206—207° und die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$
C	63.22	63.16
H	8.32	8.77.

Es erscheinen hiernach die Lactone als die Phtalide der Fettreihe. Wie diese von der Phtalsäure, so leiten sich jene von der Bernsteinsäure ab, und es liegt die Annahme nahe, dass auch das von Saytzeff dargestellte Reduktionsprodukt des Bernsteinsäuredichlorids[5]) kein Aldehyd, sondern ein Lacton ist; eine Analogie, welche auch aus dem von Baeyer dargestellten, dem Fluoresceïn entsprechenden Succineïn des Resorcins[6]) hervorgeht.

Strassburg, März 1880.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1787.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 278.
[3]) Diese Berichte XIII, 873.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 200, 68.
[5]) Diese Berichte VI, 1255.
[6]) Diese Berichte IV, 662.

196. Julius Jobst: Krystallisirtes borsaures Chinoidin.

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Unter diesem Namen wird von Carlo Pavesi in der in Rom erscheinenden Wochenschrift „la Farmacia", Jahrg. 1879, No. 26, eine aus Chinoidin und Borsäure erhaltene krystallisirte Verbindung beschrieben. Da es nun sowohl für Wissenschaft wie Praxis sehr wichtig wäre, eine gut krystallisirende Verbindung des Chinoidins zu erhalten, so habe ich mich alsbald mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt. Indem nach der Vorschrift des Autors 2 Th. reinen Chinoidins mit 4 Th. Borsäure in heissem Wasser gelöst, über Thierkohle filtrirt und das Filtrat etwas concentrirt wurde, erhielt ich eine reichliche Krystallisation gelblich gefärbter, schuppiger Blättchen. Dieselben waren von bitterem Geschmacke, zeigten aber sonst wenig die Eigenschaften einer Chinoidinverbindung; so fiel namentlich auf, dass die wässerige Lösung auf Zusatz von Ammoniak einen nur unbedeutenden Niederschlag von Chinoidin ergab.

Die Krystalle wurden nun zum Behufe weiterer Reinigung einige Male aus Wasser umkrystallisirt, wobei das Chinoidin mehr und mehr verschwand und schliesslich nur reine Borsäure in der charakteristischen Form der glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen zurückblieb. Es war demnach schon das erst erhaltene Produkt beinahe reine Borsäure mit Spuren mechanisch anhaftenden Chinoidins, während die folgenden Krystallisationen gar keine Base mehr enthielten, und so ist die Existenz des krystallisirten borsauren Chinoidins jedenfalls zu verneinen.

Wird entgegen der Vorschrift von Pavesi die erst erhaltene heisse Lösung von Chinoidin und Borsäure nicht concentrirt, sondern ohne Weiteres der Krystallisation überlassen, so erhält man sofort reine Borsäure, während sich sämmtliches Chinoidin in der Mutterlauge befindet und darin quantitativ bestimmt werden kann.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mir erlauben, in Hinsicht auf eine Notiz von Becker (Pharmac. Zeitung, Jahrgang 1880, No. 18) betreffend die Darstellung und medicinische Anwendung von Chinin amorph. tannic. neutr. im allgemeinen Interesse den Wunsch auszusprechen, dass dieser Verbindung von Gerbsäure mit amorphen Chinabasen der Name Gerbsaures Chinoidin belassen werden möge. Ist schon die Beziehung von Chinoidin zu Chinin heute noch unaufgeklärt, so erscheint die Bezeichnung Chinin amorph. tannic. für eine Chinoidinverbindung um so bedenklicher, als auch das Tannat des Chinins amorph und die Untersuchung, ob ein Tannat krystallisirbare oder amorphe Chinabasen enthält, nicht so einfach auszuführen ist. Zieht

man endlich die oft ganz unmöglichen Preise der im Handel befindlichen Chinintannate in Betracht, so erhellt, dass hier eher eine Klärung der bestehenden Verhältnisse, wie solches meine frühere Untersuchung über diesen Gegenstand (Archiv für Pharmacie 12, 331) bezweckte, als die Schaffung neuer Complicationen angezeigt ist.

197. Edgar F. Smith: Neue elektrolytische Resultate.

(Eingegangen am 2. April 1880.)

Als ich durch eine wässerige Uranacetatlösung den von einer zweizelligen Kaliumbichromatbatterie herrührenden elektrischen Strom leitete, bemerkte ich eine Ausscheidung am Zinkpole von hellgelbem Uransesquioxyd, das sich allmälig in einen schwarzen Körper umwandelte. Nachdem die ganze Masse diese Farbe angenommen hatte, goss ich die klare Flüssigkeit ab, wusch das ausgefällte Oxyd mit reinem Wasser und liess es an der Luft trocknen. In der klaren Flüssigkeit war kein Uran geblieben. Ich wiederholte den Versuch mehrmals und fand, dass, wenn ich 1000 g Uransalz in 10 ccm Wasser löste, ich die günstigsten Resultate erhielt. Die vollständige Ausfällung und Umwandlung des Oxyds in den schwarzen Körper beanspruchte gewöhnlich drei Stunden.

Nach dem Trocknen des schwarzen Oxyds wurde es mehrmals analysirt.

I. 1.2061 g wurden in einem, im Verbrennungsrohr befindlichen Platinschiffchen stark geglüht, während ein Strom Sauerstoffgas darüber strich. Ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr nahm um 0.0542 g zu, was einem Wassergehalte von 4.63 pCt. entspricht. Das Gewicht der Substanz im Schiffchen hatte 0.0559 g abgenommen. In 1.1502 g Ur_3O_4 waren also 0.9675 g oder 80.96 pCt. Ur.

2. Angewandte Substanz = 1.1451 g. Gefundenes Wasser 0.496 g = 4.05 pCt. H_2O. Rückständiges Uranoxydoxydul = 1.0677 g entsprechend 81.13 pCt. Ur.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die Zusammensetzung der schwarzen Verbindung als Uranoxydoxydulhydrat, welches verlangt:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Ur	81.44 pCt.	80.96 pCt.	81.13 pCt.
H_2O	4.07 -	4.63 -	4.05 -
O	14.49 -	14.39 -	14.82 - .

Zur weiteren Feststellung der Genauigkeit dieser Methode für analytische Zwecke wurde die folgende Versuchsreihe angestellt:

I. Natriumuranacetat:

0.1575 g dieses Salzes in 10—15 ccm Wasser in einem Platintiegel gelöst, dann auf ungefähr 70° C. erhalten, erforderten zwei

Stunden zur Ausfällung. Das Oxyd wurde aus dem Tiegel gebracht, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, an der Luft geglüht und gewogen. Gefunden Ur_3O_4 = 0.0943 g, entsprechend 0.08006 g oder 50.83 pCt. Ur. Das klare Filtrat war uranfrei.

2. 0.1240 g Substanz, wie oben behandelt, gaben 0.0743 g Ur_3O_4 = 0.0630 g oder 50.80 pCt. Ur. Die Zeit zur Ausfällung war wie in (I).

3. 0.1461 g Substanz lieferten 0.0815 g Ur_3O_4 = 0.0742 g = 50.84 pCt. Ur.

Den Kohlenstoffwasserstoffgehalt des Salzes lieferten folgende Analysen:

I. 0.2853 g getrocknete Substanz, mit Bleichromat im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0.1640 g CO_2 = 15.66 pCt. C und 0.0580 g H_2O = 2.26 pCt. H.

2. 0.2385 g Substanz gaben 0.1401 g CO_2 = 16.00 pCt. C und 0.0490 g H_2O = 2.26 pCt. H. Die Formel

$$(C_2H_3O_2)_2Ur_2O_2 . C_2H_3O_2Na\,(Ur = 120)$$

verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
Ur	50.84 pCt.	50.83	50.80	50.84 pCt.
C	15.25 -	15.66	16.00	— -
H	1.90 -	2.26	2.26	— -

Die Verbindung scheint also aus 1 Moleküle Uranacetat mit 1 Moleküle Natriumacetat zu bestehen.

Kaliumuranacetat.

I. 0.1090 g Salz, in 10—15 ccm Wasser gelöst, gaben 0.0610 g Ur_3O_4 = 47.43 pCt. Ur.

2. 0.2122 g Salz lieferten 0.1195 g Ur_3O_4 = 47.70 pCt. Ur.

Eine Verbrennung der Verbindung gab: 13.85 pCt. C u. 1.87 pCt. H.

$(C_2H_3O_2)_2Ur_2O_2 . C_2H_3O_2K + 2H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	14.22 pCt.	—	13.85 pCt.
H	1.77 -	—	1.87 -
Ur	47.42 -	47.43	47.7 -

Baryumuranacetat.

I. 0.1090 g Salz gaben nach zweistündigem Einleiten des Stromes 0.0528 g Ur_3O_4, entsprechend 41.11 pCt. Ur.

2. 0.1134 g Salz lieferten 0.0556 g Ur_3O_4, entspr. 41.63 pCt. Ur.

3. Baryumbestimmung: 0.1835 g Salz gaben 0.0384 g $BaSO_4$ = 0.0225 g Ba = 12.2 pCt. Ba.

Die Formel $2(C_2H_3O_2)_2Ur_2O_2 . (C_2H_3O_2)_2Ba + 6H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Ur	41.99 pCt.	41.11 pCt. und 41.63 pCt.
Ba	11.98 -	12.20 -

Diese Methode wurde auch mit gutem Erfolge in der Analyse von uranhaltigen Silikaten angewandt. Sie giebt, wie man aus obigen angeführten Beispielen sieht, eine genaue Trennung des Urans von den Alkalien und alkalischen Erden.

Auch andere Salze wurden analysirt, wovon ich die folgenden anführe:

Salpetersaures Uranoxyd mit $5H_2O$. 0.1200 g Nitrat gaben 0.0698 g Ur_3O_4 = 49.38 pCt. Uran. Verlangt wurde 49.37 pCt. Ur.

Aus dem Uranchlorid schied sich das Uran als Ur_3O_4-hydrat nur sehr langsam aus und es entwich fortwährend Chlorgas, das nachtheilig wirkte. Mit Uransulfat ist die Ausfällung auch sehr langsam.

Aus einer wässerigen Lösung des Natriumuranformiats fällt Uran als Oxydoxydulhydrat, während aus den Lösungen des Natriumurantartrats und Natriumurancitrats, selbst nach mehreren Tagen, keine Ausfällung geschah.

Molybdän.

Auf kalte und warme Lösungen des molybdänsauren Ammons liess ich den elektrischen Strom einwirken. Zunächst setzte sich an den Tiegelwänden ein schillernder Niederschlag ab, der nach und nach dick und schwarz wurde; aber vollständige Ausfällung findet erst nach vielen Stunden statt. Der Niederschlag scheint ein schlechter Leiter zu sein.

I. 0.1310 g Substanz gaben 0.0250 g H_2O = 19.08 pCt. H_2O. $Mo_2O_3 . 3H_2O$ verlangt 18.36 pCt. H_2O.

Der geglühte Rückstand lieferte in zwei Versuchen 79.95 pCt. Mo und 79.60 pCt. Mo, während das entwässerte Mo_2O_3 79.96 pCt. Mo verlangt.

Wolfram.

Auf neutrale Lösungen von Wolframaten scheint der Strom nicht einzuwirken. Mit Essigsäure gekocht, erzeugt sich vorübergehend eine Bläuung der Flüssigkeit und wenig eines blauen Niederschlages von W_2O_5, der sich aber bei fortgesetzter Einwirkung in einen braunen Körper verwandelt. Dieser wird an der Luft wieder blau.

Vanad.

In Lösungen von vanadsauren Salzen bewirkt der Strom nur eine Farbenveränderung. Mit Vanadsulfat giebt der Strom eine Ausscheidung von kleinen, dunkelbraun gefärbten Flocken.

Didym.

Didym lässt sich nicht fällen, weder als Nitrat noch Acetat, obgleich eine theilweise Fällung am positiven Pole stattfindet.

Cer.

Aus den Cersalzen, Nitrat, Sulfat, Acetat u. s. w., wird gelbes Ce_3O_4-hydrat gefällt, jedoch ist diese Fällung nicht vollständig und zu langsam, um praktischen Werth zu besitzen.

Ich hoffe mit der Zeit dieses Studium über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf anorganische Salze fortzusetzen.

Pennsylvanien, chem. Universitätslaboratorium.

---

198. J. M. Stillmann: Gummilack aus Arizona und Californien.

(Eingegangen am 2. April 1880.)

Es ist mir neulich aus Arizona eine harzige Substanz zugeschickt worden, die auf den Zweigen von zwei verschiedenen Gesträuchen vorkommt, die auf den trockenen Ebenen von Arizona und dem südlichen Theile von Californien wachsen. Diese Pflanzen sind die *Larrea Mexicana* und die *Acacia greggii*.

Das Harz bildet eine Inkrustation, die dasselbe Aussehen und dieselbe Struktur besitzt, wie für den Stocklack aus Indien angegeben wird.

Der Arizona-Stocklack ist, wie der indische, von rothbrauner Farbe, spröde, hat eine unregelmässige, zellige Struktur und in diesen Zellen wurden häufig die Säcke eines Insektes gefunden mit dem purpurrothen Saft und vielen Eiern. Diese Eier waren schon mit der Lupe wahrzunehmen und unter dem Mikroskop sehr deutlich zu erkennen. Andere Zellen enthielten nur die getrockneten Säcke. Der Lack besass zumal beim Erwärmen einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, enthält einen schön rothen Farbstoff, der in Wasser theilweise löslich ist. Schon bei geringer Wärme wird er weich, ist theilweise löslich in Alkohol mit hellrother Farbe, beinahe vollständig in verdünnter Kalilauge, deren Lösung eine purpurrothe Farbe besitzt. Das Harz des Lacks ist auch in verdünnter Boraxlösung in der Siedehitze löslich und diese Lösung, von rother Farbe, besitzt einen eigenthümlichen, süssen Geruch.

Alle diese Eigenschaften hat auch der Lack aus Indien. Nur war die Farbe der Boraxlösung des Arizonalacks etwas heller wie die des indischen Schellacks, und der Geruch des ersteren etwas süsslicher, welches sich wohl dadurch erklären lässt, dass der Lack aus Arizona ganz frisch war, während der Schellack, mit dem es verglichen wurde, ein älteres Produkt darstellte.

Die zwei Sorten aus Arizona unterschieden sich darin, dass der Stocklack von der *Larrea Mexicana* viel mehr Farbstoff enthielt, als der von der *Acacia greggii*.

Es kann wohl sein, dass dies nur eine zufällige Verschiedenheit ist, weil die Zweige von der *Acacia* zu der Jahreszeit, in der sie gesammelt wurden, beinahe ausgetrocknet waren, während dies mit der *Larrea* nicht der Fall war. Ausserdem ist die Menge auf der *Larrea* eine reichlichere als auf der *Acacia*.

In allen genannten Eigenschaften stimmen diese Stoffe mit denen des indischen Produktes überein. Was die Analysen anbetrifft, so stimmen die Angaben über den indischen Stocklack nicht gut miteinander.

Hatchett[1]) fand		John[1]) fand	
Harz	68.0 pCt.	Harze (in Aether löslich)	66.65 pCt.
Wachs	6.0 -	Harze (in Aether unlöslich)	16.75 -
Farbstoff	10.0 -	Lacksäure	0.62 -
Gluten	5.5 -	Farbstoff	3.75 -
Fremde Stoffe	6.5 -	Extraktivstoffe	3.92 -
Verlust	4.0 -	Insektenhäute	2.08 -
		Wachs	1.67 -
		Sand	0.62 -
		Salze	1.04 -
		Verlust	2.90 -
			100.00 pCt.

Franke[1]) fand Harz 65.7 pCt., Lackstoff 28.3 pCt., Farbstoff 0.6 pCt.

Es wird aus diesen Angaben ersichtlich, dass eine sehr genaue Analyse des Arizonalacks keinen genauen Aufschluss über seine Identität mit dem indischen Lack geben kann. Eine theilweise Trennung könnte indessen einen annähernden Aufschluss über die relative Zusammensetzung geben. Es wurde also eine partielle Analyse von dem Lack der *Larrea* unternommen.

Der getrocknete Lack wurde mit heissem Alkohol behandelt, der unlösliche Rückstand davon mit Wasser ausgezogen und so eine Menge eines Farbstoffes erhalten, der nicht in Alkohol löslich war. Der Rückstand wurde mit verdünnter Kalilauge gekocht, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt, nochmals filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter gewaschen. Der alkoholische Auszug wurde abgedampft, getrocknet und gewogen, der wässrige Auszug ebenfalls, der Niederschlag von dem alkalischen Auszug auf dem Filter getrocknet und gewogen und der nach alledem ungelöste Theil ebenfalls auf ge-

[1]) Muspratt (Englische Ausgabe) Bd. I, S. 600.

wogenem Filter getrocknet und gewogen. Es ist hierbei zu bemerken, dass ein Farbstoff, der nicht durch Wasser auszuziehen war, sich in der Kalilauge mit tiefrother Farbe löste; er wurde durch Zusatz von Essigsäure nicht gefällt, wohl aber entfärbt. Im Filtrat und Waschwasser von dem essigsauren Niederschlag war dieser Farbstoff durch Zusatz von Alkalien nachzuweisen, wodurch die rothe Farbe wieder erzeugt wurde. Die Menge dieses Farbstoffes wurde nicht bestimmt.

Demnach wurden erhalten:

Harze und andere in Alkohol lösliche Körper	61.7 pCt.
Mit Wasser ausgezogener Farbstoff	1.4 -
In Aetzkali lösliche Stoffe (Lackstoff)	26.3 -
Unlöslicher Rückstand	6.0 -
Verlust und durch Aetzkali ausgezogener Farbstoff	4.6 -

Eine andere Bestimmung, wobei der Farbstoff zuerst mit Wasser ausgezogen und nachher das Harz mit Alkohol extrahirt wurde, ergab:

Harze u. s. w.	61.7 pCt.
Farbstoff	3.0 - .

Es wird also sehr wahrscheinlich, dass der Arizonalack dieselbe Zusammensetzung hat wie das indische Produkt. Die grossen Verschiedenheiten in den citirten Analysen kommen ohne Zwweifel von den Methoden der Untersuchung und auch von verschiedenen Erklärungen der gefundenen Resultate, sowie verschiedener Zusammensetzung der untersuchten Substanzen. Es versteht sich von selbst, dass die quantitative Zusammensetzung in verschiedenen Jahreszeiten und auf verschiedenen Pflanzen schwanken wird, besonders in Betreff des Farbstoffgehaltes.

Da nach verschiedenen Beobachtern der Gummilack von der *Larrea* über grosse Strecken von Arizona und den südlichen Theil von Californien [Mohave Desert und Colorado Desert] verbreitet ist, kann es vielleicht, falls seine Qualität durch die Erfahrung gut gefunden wird, eine gewisse commerzielle Bedeutung erlangen.

University of California März 1880.

---

199. C. Lorenz: Ueber Methylenkaffeesäure, Methylenhomokaffeesäure und die daraus durch Anlagerung von Wasserstoff entstehenden Säuren.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCCXVII.)

Die Kaffeesäure, Hydrokaffeesäure und Alphahomoprotocatechusäure stehen zu der Protocatechusäure in derselben Beziehung, wie die Zimmtsäure, Hydrozimmtsäure und Alphatoluylsäure zu der Benzoësäure. Die entsprechenden Homologen der beiden Monomethylprotocatechusäuren (Vanillinsäure und Isovanillinsäure), sowie der

Dimethylprotocatechusäure (Veratrinsäure) sind ebenfalls fast sämmtlich bekannt[1]); dagegen sind die correspondirenden Homologen der Methylenprotocatechusäure (Piperonylsäure) bis jetzt nicht dargestellt worden. Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Tiemann habe ich einige Versuche zur Ausfüllung dieser Lücken ausgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Methylenkaffeesäure (Methylendioxyphenylacrylsäure).

$$C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>CH_2\right)(CH{=}CH{-}COOH.)$$

Die Zimmtsäure lässt sich leicht synthetisch gewinnen, wenn man auf den Aldehyd der Benzoësäure Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einwirken lässt.

Von dem Aldehyd der Piperonylsäure, dem Piperonal ausgehend, habe ich mich derselben Reaction bedient, um zur Zimmtsäure der Piperonylsäurereihe, der Methylenkaffeesäure, zu gelangen.

Ein Gemisch aus 5 Th. Piperonal, 3 Th. Natriumacetat und 6 Th. Essigsäureanhydrid wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 6 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einem braunen Kuchen. Derselbe wird mit heissem Wasser aufgeweicht und die erhaltene trübe Flüssigkeit wiederholt mit Aether geschüttelt. Die Aetherauszüge geben an Sodalösung beim Schütteln eine Säure ab, welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure in weissen Flocken gefällt wird.

Die so gewonnene neue Säure ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und lässt sich am leichtesten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 3 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle reinigen. Man erhält sie so in feinen, mikroskopischen Krystallen, welche bei 232° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
			I.	II.
C_{10}	120	62.50	62.60	62.30
H_8	8	4.17	4.74	4.68
O_4	64	33.33	—	—
		100.00		

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass die beschriebene Säure in der That Methylenkaffeesäure ist. Dieselbe wird von concentrirter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen mit ziegelrother Farbe gelöst.

In der neutral reagirenden, wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Methylenkaffeesäure entsteht auf Zusatz von Kupfersulfat ein

[1]) F. Tiemann, diese Berichte XI, 659.

käsiger, grüner, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag; Bleiacetat fällt aus derselben Lösung ein zunächst amorphes, weisses Bleisalz, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln erhalten wird.

Das bei dem Hinzufügen von Zinksulfat sich abscheidende, schwerlösliche Zinksalz krystallisirt aus der Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in langen Nadeln.

Bariumchlorid ruft in der Lösung des Ammoniaksalzes keine Fällung hervor, während auf Zusatz von Calciumchlorid sofort ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht.

Das durch Silbernitrat aus der Lösung des Ammoniaksalzes gefällte methylenkaffeesaure Silber bildet eine weisse, käsige Masse. Dasselbe lässt sich nicht umkrystallisiren, da es sich beim Erhitzen mit Wasser alsbald schwärzt.

Silberbestimmung:

Berechnet für $C_{10}H_7AgO_4$	Gefunden
36.12 pCt.	36.29 pCt.

Methylenhydrokaffeesäure (Methylendioxyphenylpropionsäure).

$$C_6H_3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}CH_2\right)(CH_2\cdots CH_2\cdots COOH).$$

Wenn man die Methylenkaffeesäure mit Wasser übergiesst, Natriumamalgam in grossem Ueberschusse hinzufügt (auf 1 g Methylenkaffeesäure werden zweckmässig 125 g dreiprocentigen Natriumamalgams angewandt) und dasselbe zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter gelindem Erwärmen so lange einwirken lässt, bis eine nahezu farblose Lösung entstanden ist, so wird in der vom Quecksilber getrennten alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure nur eine geringe milchige Trübung, nicht aber eine Fällung hervorgerufen. Die durch Filtriren geklärte Lösung giebt beim Schütteln an Aether die gebildete Hydrosäure ab. Man erhält dieselbe beim Verdunsten des Aethers in grossen, farblosen Krystallen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, welchem wenig Alkohol zugefügt ist, wird sie in langen, weissen, bei 84° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit kirschrother Farbe auflösen.

Elementaranalyse der Methylenhydrokaffeesäure:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	61.85	61.82
H_{10}	10	5.15	5.61
O_4	64	33.00	—
	194	100.00.	

Aus der neutral reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Silbernitrat ein weisses, käsiges Silbersalz gefällt, welches sich aus siedendem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt und auf diese Weise in glänzenden Flittern gewonnen wird.

Auch die Kupfer-, Blei- und Zinksalze der Hydromethylenkaffeesäure sind in Wasser schwer löslich. Beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösungen krystallisirt das Bleisalz in langen, das Zinksalz in feinen, verfilzten Nadeln; das Kupfersalz ist schwieriger krystallisirt zu erhalten.

Methylenalphahomokaffeesäure.
(Methylendioxyphenylmethacrylsäure.)

$$C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!CH_2\right)\left(CH=C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right)$$ [1].

Die obige Säure, die nächste homologe der Methylenkaffeesäure, lässt sich in analoger Weise wie diese aus dem Piperonal darstellen, wenn man statt Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf letzteres Natriumacetat und Propionsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen und in den nämlichen Gewichtsverhältnissen einwirken lässt.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie in kleinen, farblosen Prismen gewonnen, welche bei 192—194° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen braun gefärbt werden, ohne dass dabei eine klare Lösung entsteht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	64.08	63.69	63.60
H_{10}	10	4.85	5.02	4.96
O_4	64	31.07	—	—
	206	100.00.		

Aus einer neutral reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Kupfersulfat ein blauer, in Wasser nahezu unlöslicher, beim Erhitzen grün werdender Niederschlag gefällt; durch Bleiacetat wird eine weisse, flockige, durch Zinksulfat eine weisse, dichte Fällung hervorgerufen. Nur die Zinkfällung ist in heissem Wasser löslich. Bariumchlorid erzeugte keinen, Calciumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Das durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Bei der Analyse der vorsichtig, zunächst an der Luft getrockneten Verbindung wurde folgende Zahl erhalten:

---

[1]) Ich gebe der Methylenalphahomokaffeesäure die obige Formel, weil dieselbe durch die von A. Baeyer mit der Phenylangelicasäure angestellten Versuche (siehe diese Berichte XIII, 116) in hohem Grade wahrscheinlich gemacht ist.

	Berechnet für $C_{11}H_9AgO_4$	Gefunden
Ag	34.50 pCt.	34.62 pCt.

Methylenalphahomohydrokaffeesäure.
(Methylendioxyphenylisobuttersäure.)

$$C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!CH_2\right)\left(CH_2-CH<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right).$$

Dieselbe wird aus der Methylenalphahomokaffeesäure in gleicher Weise wie die Methylenhydrokaffeesäure aus der Methylenkaffeesäure dargestellt.

Sie ist in Wasser schwieriger als die Methylenhydrokaffeesäure löslich und wird aus nicht zu verdünnten, alkalischen Lösungen grösstentheils auf Zusatz von Mineralsäuren gefällt. In Alkohol und Aether löst sie sich dagegen leicht.

Bei dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in dicken, gelblich gefärbten Prismen, welche bei 77° schmelzen und durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen kirschroth gefärbt werden, jedoch ohne sich darin sofort vollständig aufzulösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	63.46	63.25
H_{12}	12	5.77	5.76
O_4	64	30.77	—
	208	100.00.	

In einer neutral reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes der Säure bringt Kupfersulfat einen grünen, in heissem Wasser schwierig löslichen Niederschlag hervor. Bleiacetat und Zinksulfat erzeugen weisse Fällungen, von welchen die Zinkfällung sich in heissem Wasser leicht auflöst. Durch Silbernitrat wird ein weisses, beim Erwärmen beständiges Silbersalz niedergeschlagen. Bariumchlorid und Calciumchlorid dagegen veranlassen keine Fällungen.

Den bis jetzt ermittelten Formeln nach können die Methylenkaffeesäure und die Methylenalphahomokaffeesäure als Zwischenglieder zwischen der Piperonylsäure und der Hydropiperinsäure aufgefasst werden, während die Methylenhydrokaffeesäure und Methylenalphahomohydrokaffeesäure in gleichem Sinne als Zwischenglieder zwischen der Piperonylsäure und einer hypothetischen Tetrahydropiperinsäure erscheinen.

Die Piperonylsäure, Piperinsäure, sowie die vier von mir im Vorstehenden beschriebenen Säuren zeigen die folgenden Schmelzpunktsunterschiede:

		Schmelzpunkt
Piperonylsäure	$C_8 H_6 O_4$	228°
Methylenkaffeesäure	$C_{10} H_8 O_4$	232°
Methylenalphahomokaffeesäure . .	$C_{11} H_{10} O_4$	192—194°
Hydropiperinsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	75—76° [1])
Methylenhydrokaffeesäure	$C_{10} H_{10} O_4$	84°
Methylenalphahomohydrokaffeesäure	$C_{11} H_{12} O_4$	77°
Piperinsäure	$C_{12} H_{10} O_4$	216—217°.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung alsbald, dass Methylenkaffeesäure und Methylenalphahomokaffeesäure in ihren Schmelzpunkten mehr mit der Piperinsäure als mit der, nach den Untersuchungen Fittig's und seiner Mitarbeiter gleich ungesättigten Hydropiperinsäure übereinstimmen, während andererseits die Schmelzpunkte der in der Seitenkette gesättigten Säuren: Methylenhydrokaffeesäure und Methylenalphahomohydrokaffeesäure sich dem Schmelzpunkte der Hydropiperinsäure nähern.

Aehnliche Uebereinstimmungen und Verschiedenheiten ergeben sich auch bezüglich der Löslichkeit der betreffenden Säuren in Wasser.

Ich werde versuchen, durch die combinirte Einwirkung von Natriumacetat und dem Anhydrid der normalen Buttersäure auf Piperonal die mit der Hydropiperinsäure isomere Säure darzustellen, und beabsichtige, das chemische Verhalten beider Verbindungen einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

---

200. Francis R. Japp: Einwirkung von Organozinkverbindungen auf Chinone. Constitution des Phenanthrenchinons.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. April 1880.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XII, 1306) habe ich eine Verbindung $C_{16} H_{14} O_2 + C_2 H_6 O$ beschrieben, welche durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon, Zersetzen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisiren der gebildeten Substanz aus Alkohol erhalten wurde. Die Verbindung $C_{16} H_{14} O_2$ darzustellen gelang wegen der veränderlichen Natur der Substanz damals noch nicht; die Monacetylverbindung, $C_{16} H_{13} O_2 (C_2 H_3 O)$, aber wurde dargestellt und analysirt.

---

[1]) Der Schmelzpunkt der Hydropiperinsäure wird von R. Fittig u. W. H. Mielck (Ann. Chem. Pharm. CLII, 56) zu 70—71° und von R. Fittig in seinem Lehrbuche (X. Auflage) zu 75—76° angegeben.

Seitdem ist die alkoholfreie Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ auch erhalten. Dieses geschah durch längeres Stehenlassen der pulverisirten, alkoholhaltigen Substanz über Schwefelsäure im luftleeren Raum, und zwar ist ein sehr vollkommenes Vacuum nothwendig, da sich die Substanz bei Gegenwart selbst geringer Mengen Luft dunkel färbt und zur Analyse untauglich wird. Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{16}H_{14}O_2$. Die auf diese Art erhaltene Substanz bildet ein weisses, bei 80° schmelzendes Pulver, welches, der Luft ausgesetzt, sich bräunlichroth färbt und in eine klebrige Masse übergeht.

Hiermit war bewiesen, dass der Alkohol nur als Krystallalkohol zugegen war. Die alkoholhaltige Verbindung wurde deshalb ohne Weiteres zu folgenden Versuchen angewandt.

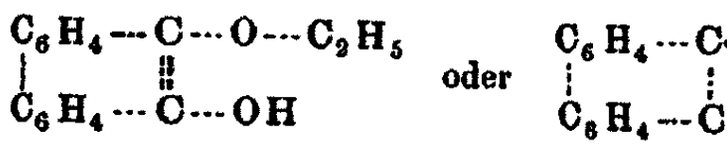
1) Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferte die Substanz glatt Phenanthrenchinon, welches durch Schmelzpunktbestimmung, Löslichkeit in saurem schwefelsauren Natron und endlich durch die Analyse identificirt wurde.

2) Bei der Destillation der Substanz mit Zinkstaub wurde Phenanthren erhalten. Der Kohlenwasserstoff krystallisirte aus heissem Alkohol in rhombischen Blättchen, schmolz bei 96° und lieferte eine in langen, röthlichgelben Nadeln anschiessende Pikrinsäureverbindung.

3) Die Substanz löst sich leicht in einer Lösung von Kalihydrat, und beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen krystallisirt das Kalisalz in flachen, atlasglänzenden Nadeln. Die Lösung dieses Salzes wird schon durch Kohlensäure zersetzt. Beim Fällen durch Säuren aus der Lösung wird die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ ölförmig erhalten und erstarrt nur schwer; aber bei der Berührung mit Alkohol wird das Oel im Augenblich oberflächlich fest, wobei die alkoholhaltige Verbindung gebildet wird.

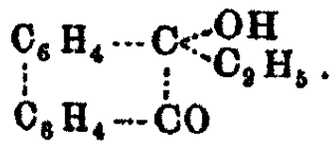
Was die Constitution der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ betrifft, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ ist, wie aus ihrer Entstehungsweise zu erwarten war, Phenanthrenchinon, welches die Elemente des Aethylwasserstoffs aufgenommen hat. Ueber die Art dieser Aufnahme kann man sich zwei Vorstellungen machen, welche in den beiden nachstehenden Formeln ihren Ausdruck finden.

I.



oder

II.

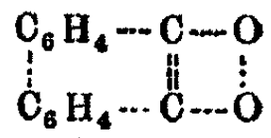


Bei der Destillation mit Zinkstaub sollte Verbindung I Phenanthren, Verbindung II dagegen Aethylphenanthren liefern. Der Versuch hat ersteres Resultat ergeben und somit zu Gunsten der ersten Formel entschieden. Die Verbindung ist also Phenanthrenäthylhydro-

chinon, was ferner durch ihr phenolartiges Verhalten gegen kaustische und kohlensaure Alkalien bestätigt wird.

Die Entstehung einer derartigen Verbindung lässt sich leicht aus Graebe's Superoxydformel des Phenanthrenchinons erklären. Bei der Annahme von Fittig's Doppelketonformel dagegen würde man die Bildung von Verbindung II erwarten und die Entstehung der ersten Verbindung könnte nur durch Zuhülfenahme einer Molekularumlage- erklärt werden.

Einstweilen scheint mir deshalb mit Graebe folgende Formel des Phenanthrenchinons dem chemischen Verhalten desselben den besten Ausdruck zu verleihen:



Phenanthrenchinon ist ein Orthochinon. Benzochinon und α-Naphtochinon sind Parachinone, gleichen aber in ihrem ganzen Verhalten sehr dem Phenanthrenchinon. Ich beabsichtige die Zinkäthylreaktion auf dieselben, sowie auf das in seinem Verhalten so sehr abweichenden Antrachinon anzuwenden.

Die vollständigen Details der obigen Untersuchung wurden der Chemical society of London in der Sitzung vom 1. April vorgelegt.

Science Schools, South Kensington, April 1880.

---

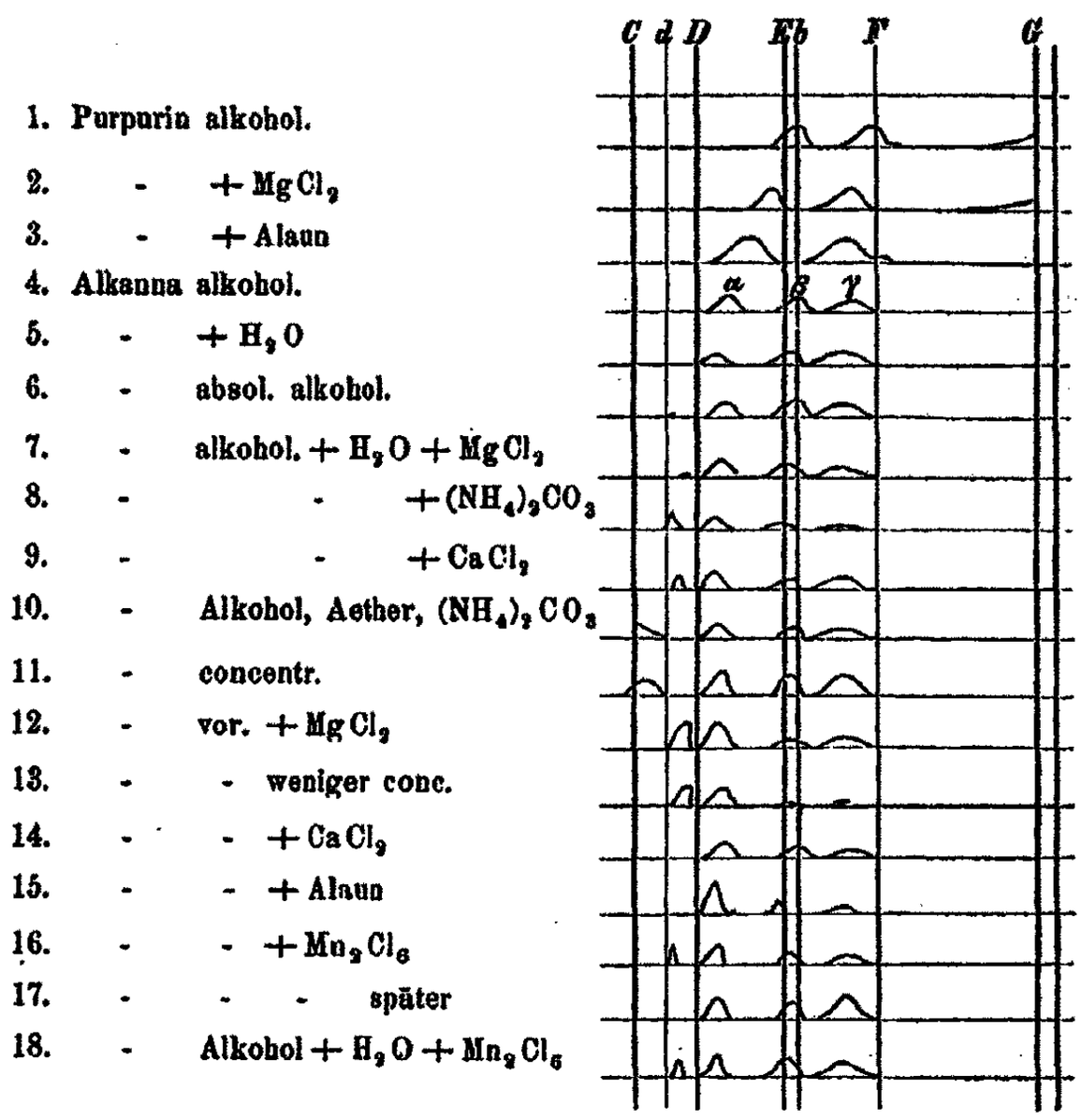
201. F. v. Lepel: Der Alkannafarbstoff, ein neues Reagens auf Magnesiumsalze.

(Eingegangen am 30. März 1880.)

Die in diesen Berichten (IX, 1642 und 1845 u. s. w.) von Hrn. Vogel und mir beschriebene Purpurin-Magnesiareaktion leidet trotz ihrer sehr grossen Empfindlichkeit an dem Uebelstande, dass die Gegenwart von Thonerde und Kalk das Magnesiumspektrum störend beeinflusst und unter Umständen Nebenoperationen (z. B. Ausfällen des Kalkes) erforderlich macht. Dazu kommt, dass die Verschiebung der Streifenlage des Purpurins nur eine geringe ist und dass der Alaunstreifen den des Magnesia völlig verdeckt. (Fig. 1—3.)

Mit der Untersuchung der Wurzeln von *Anchusa tinctoria* und dem daraus gewonnenen, bekannten Alkannaroth beschäftigt, fand ich, dass die Einwirkung, welche die Absorptionserscheinungen einer Lösung dieses Körpers durch Magnesiumsalze erleiden, eine ausserordentlich starke und leicht in die Augen fallende ist. Vorzüglich wird die Reaktion dadurch ausgezeichnet, dass plötzlich ein ganz neuer, starker Schatten an einer Stelle auftritt, wo es vor dem Zusatz des Magnesium-

salzes hell war. Der in Alkohol gelöste Farbstoff giebt nämlich ein aus 3 Absorptionsschatten bestehendes Spektrum, von denen α auf $\frac{D}{3}E$, β auf $E\,b$ und γ auf $\frac{bF}{2}$ gelegen ist. Bedient man sich des absoluten Alkohols, so zeicht sich noch ein vierter Schatten zwischen d und D, verdünnt man dagegen mit Wasser, so verschwindet dieser Schatten und die drei übrigen rücken etwas nach dem Roth, so dass D von dem einen berührt wird. (Fig. 4—6.)



1. Purpurin alkohol.
2. - + $MgCl_2$
3. - + Alaun
4. Alkanna alkohol.
5. - + H_2O
6. - absol. alkohol.
7. - alkohol. + H_2O + $MgCl_2$
8. - - + $(NH_4)_2CO_3$
9. - - + $CaCl_2$
10. - Alkohol, Aether, $(NH_4)_2CO_3$
11. - concentr.
12. - vor. + $MgCl_2$
13. - - weniger conc.
14. - - + $CaCl_2$
15. - - + Alaun
16. - - + Mn_2Cl_6
17. - - - später
18. - Alkohol + H_2O + Mn_2Cl_6

I. Ein Tropfen einer Chlormagnesialösung (1 : 50) bewirkt in 2 ccm dieser Probe die Entstehung eines Schattens zwischen d und D, welcher nur durch die Linie D von dem Alkannastreifen getrennt ist. (Fig. 7.)

II. Ein Tropfen einer Lösung von Ammoniumcarbonat (1 : 10000) giebt der Alkannaprobe sofort eine violette Farbe und verändert das Spektrum insofern, als die Streifen β und γ viel schwächer werden und, hart an d grenzend, ein vierter Streifen auftritt. Von sämmtlichen Alkalien und alkalischen Salzen zeichnet sich das Ammonium-

carbonat durch diese Reaktion aus. Es liefert auch keins der Metallsalze dieses Spektrum, durch die Gegenwart von Eisen wird es aber zerstört. (Fig. 8.)

III. Ein Tropfen einer Chlorcalciumlösung (1 : 50) vermag keine Aenderung des Alkannaspektrums hervorzubringen. Fügt man aber zu der Probe von 2 ccm eine grössere Menge, so entsteht wiederum ein Streifen zwischen *d* und *D*, welcher in der Mitte zwischen dem Magnesium- und dem Ammoniumcarbonatsstreifen gelegen ist. Die Reaktion wird erst ganz deutlich nach dem Erwärmen. (Fig. 9.)

Ich übergehe die Veränderungen, welche mit der Probirlösung des Alkannafarbstoffes vorgenommen werden können, um die Empfindlichkeit gegen Magnesiumsalzes zu steigern, bis auf die hier folgende und verweise übrigens auf eine in der Zeitschrift für analytische Chemie demnächst erscheinende, ausführliche Abhandlung.

Wenn man nämlich den Alkannafarbstoff in einem Gemenge von Alkohol (2 Th.) und Aether (1 Th.) löst und ebenso verdünnt, bis die drei Streifen deutlich getrennt hervortreten, so bewirkt ein Zusatz von Ammoniumcarbonat eine violette Farbe, welche keine Absorptionsschatten zwischen *d* und *D*, sondern nur eine Endabsorption bei *c* bis *d* reichend liefert. (Fig. 10.) Die letztere tritt in sehr intensiv gefärbter Probe als besonderer Streifen auf. (Fig. 11.) Diese violette Flüssigkeit ist äusserst empfindlich gegen Magnesiumsalze und erlaubt noch 0.05 mg davon in 1 ccm nachzuweisen. Die Probe ändert sofort die Farbe nach blau, während im Spektrum ein sehr starker und ziemlich scharf begrenzter Schatten zwischen *d* und *D* mit dem Maximum nahe an *D* auftritt (Fig. 13), wogegen β und γ nur in stark gefärbten Proben sichtbar bleiben. (Fig. 12.) Wenn bei grösserem Magnesiumzusatz das Carbonat theilweise gefällt wird, so beeinträchtigt dieser Umstand die Auffindung und Erkennung der Magnesia nicht, weil unverzüglich die blaue Farbe und das ganz charakterische Spektrum entstehen. Andererseits werden Kalk und Thonerde, welche die Purpurinmagnesiumreaktion durch ihre Gegenwart stören, als Carbonate ausgefällt, ohne die blaue Farbe wesentlich zu verändern. In der beschriebenen Probirflüssigkeit veranlasst nämlich ein Kalksalz gar keine Farben- oder Absorptionsänderung, sondern nur eine Ausfällung. (Fig. 14.) Die Thonerdesalze dagegen geben der Probe eine rothviolette Farbe, während ganz allmählich die Absorption aus $\frac{D}{4}E$ sehr stark und scharf begrenzt, die beiden übrigen aber schwächer werden; zwischen *d* und *D* und bei c bleibt es hell. (Fig. 15.) Man kann neben Alaun noch 0.1 pCt. Chlormagnesium direkt deutlich nachweisen. Auch wenn ausserdem noch 10 pCt Chlorcalcium zugegen sind, lässt der Magnesiumstreifen sich nicht verkennen. Spuren-

weise vorhandene Magnesia muss man freilich erst durch Ausfällen der Thonerde in dem neuerdings gefärbten Filtrat nachweisen.

Es wurde nach dieser Methode Magnesium leicht nachgewiesen in Aschen, Zucker, Stassfurter Salzen, Harn u. s. w., Substanzen, welche früher zur Probe für die Brauchbarkeit der Purpurinmagnesiareaktion gedient hatten.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass Mangansalze ähnlich wie Magnesiumsalze reagiren. Die Farbe wird in alkoholischer Alkannalösung violet und bleibt beim Erhitzen unverändert. Bei d entsteht gleichfalls ein Schatten, welcher mit dem von Calcium coincidirt, während er weiter nach D liegt, wie beim Ammoniumcarbonat. (Fig. 18.) Auch das Gemenge von Alkohol und Aether wird durch Mangan verändert. (Fig. 16.) Die Reaktion unterscheidet sich jedoch leicht von der Magnesiumreaktion dadurch, dass 1) der Streifen α hart an d heranreicht, 2) die Streifen β und γ viel stärker als bei Magnesium sind und mit der Zeit noch an Intensität zunehmen, 3) der Streifen bei Mangan α nach einiger Zeit verschwindet, während er bei Magnesium tagelang bleibt, bezüglich stärker wird (Fig. 17), 4) die Farbe sich nach rosa verändert, während die Magnesiumfarbe entschieden blau bleibt.

Vorauszusehen war, dass der Alkannafarbstoff auch noch mit anderen Metallsalzen Farbenänderungen liefern würde. Und dies ist in der That verschiedentlich der Fall, so z. B. mit Eisen-, Kupfer-, Blei-, Uransalzen. Ueber die bezüglichen Erscheinungen behalte ich mir für später eine Mittheilung vor.

Wieck bei Gützkow, im März 1880.

---

202. F. von Lepel: Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalze.

(Eingegangen am 30. März 1880.)

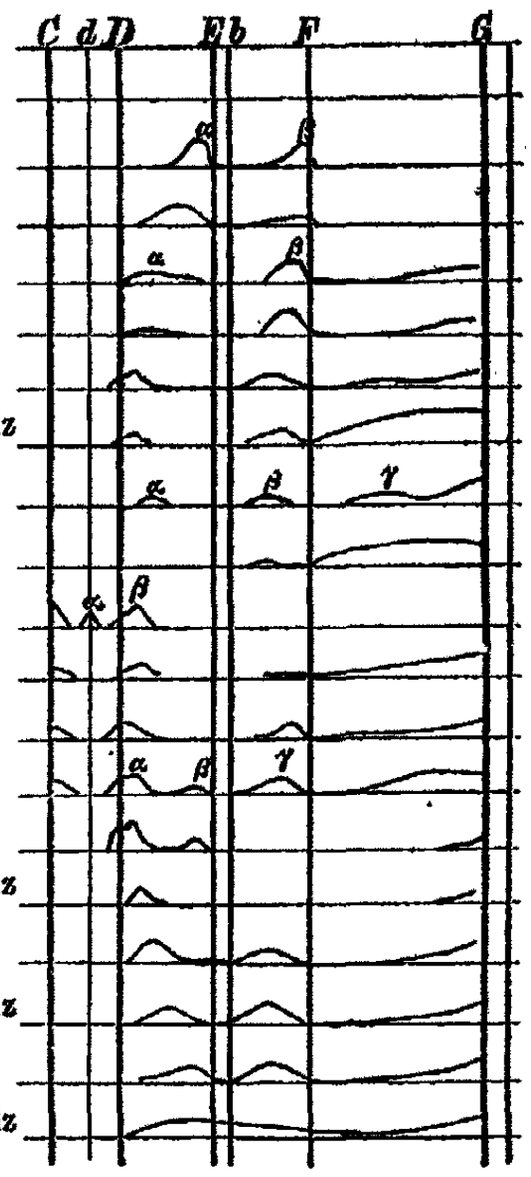
Die Notiz über die Alkannamagnesiareaktion veranlasst mich darauf hinzuweisen, dass die Zahl der Pflanzenfarbstoffe, welche durch Zusatz von Magnesiasalzen eine optische Veränderung erfahren, keine geringe sein dürfte. Es sind von mir im Verlauf eines mehrjährigen Studiums der Pflanzenfarbstoffe mehrfache Beobachtungen über diesen Gegenstand gemacht worden, welche ich jedoch, anderer Arbeiten wegen, nicht weiter zu verfolgen gedenke.

Indem ich daher zur Fortsetzung dieser Arbeiten anregen möchte, nenne ich die folgenden Reaktionen:

I. Wurzeln.

1) *Anchusa tinctor.*, vergl. vorstehend.

2) *Beta vulgaris* (rother Beet), 2 Abs.-Schatten α und β, dazu Magnesiumsalz, Färbung mehr violett, α beginnt näher an D, β wird schwächer. (Fig. 1.)



1. Beta valgar.
   + $MgCl_2$ oder $MgSO_4$
2. Georgine (violett)
   + Magnesiumsalz
3. Antirrhinum majus
   + Magnesium- oder Calciumsalz
4. Aescul. Hippoc. (roth)
   + Magnesiumsalz
5. Hyacinthe (blau)
   + Magnesiumsalz
6. Viola odorata
7. Primula farinosa
8. Rhododendron
   + Magnesium- oder Calciumsalz
9. Aster
   + Magnesium- oder Calciumsalz
10. Sambucus niger
    + Magnesium- oder Calciumsalz

II. Blüthen.

1) *Georgina* (violett): leicht löslicher Farbstoff, tief orangerothe Färbung in wässeriger Lösung. 2 Abs.-Schatten α und β, dazu Magnesiumsalz, gelbe Farbe, α ist fast verschwunden, β bleibt. (Fig. 2.) Bemerkung: der gelbe Georginenfarbstoff ist gegen Magnesiumsalze indifferent.

2) *Antirrhinum majus* (Löwenmaul, roth), Saft roth, von schöner Weinfarbe, Abs.: 2 Schatten, dazu Magnesiumsalze, Farbe etwas grünlich gelb, Schatten auf D ist schwächer; desgleichen der bei F, Abs. bei G stärker. Bemerkung: Calcium-, Baryum-, Strontiumsalze ähnliche Reaktion. (Fig. 3.)

3) *Aesculus Hippocast.* (roth): Farbe der wässrigen Lösung orangerosa, bei geeigneter Concentration 3 Schatten wahrnehmbar; dazu Magnesiumsalz, Farbe blasser, Abs. α fehlt, β sehr schwach. (Fig. 4.)

4) *Hyacinthe* (blaue): blaue Lösung, 2 Schatten, Abs. bei C heiss unverändert; dazu Magnesiumsalz, Abs. α im Roth verschwindet, heiss: grünlich. (Fig. 5.)

5) *Viola odorata;* Farbe der Lösung blauviolett, Abs. auf D und $b\ \frac{F}{3}$, heiss ebenso; dazu Magnesiumsalz: in der Hitze grünlichgelb; Bemerkung: Calciumsalze, ebenso. (Fig. 6.)

6) *Primula farinosa;* violette Lösung, 3 Schatten und Endabs. bei C und G, Calcium- und Magnesiumsalze bewirken nach einiger Zeit die Entstehung eines weissen, flockigen Niederschlags.

7) *Rhododendron;* rothviolette Lösung, 2 Schatten; dazu Magnesium- oder Calciumsalze, schmaler Schatten bei D. (Fig. 8.)

8) *Aster* (blaue), 2 Schatten α und β; dazu Magnesiumsalz, α ist schwächer, β stärker geworden. Das Maximum von α ist nach e hin verschoben. (Calciumsalze ebenso). (Fig. 9.)

III. Früchte.

Sambucus niger (Fliederbeeren), rothe Lösung, 2 schwach getrennte Abs.-Schatten, heiss ebenso; dazu Magnesiumsalz, heiss α bis D reichend, zwischen α und β gleichmässig dunkel. Farbe: Stich in's Violettblau (Calciumsalze ebenso). (Fig. 10.)

Die Empfindlichkeit der vorstehend angedeuteten Reaktionen ist oft nur eine geringe und wird durch Eisensalze vollständig zerstört.

Wieck bei Gützkow, im März 1880.

---

203. Heinrich Goldschmidt: Ueber eine akustische Methode der Dampfdichtenbestimmung.

(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr Prof. E. Mach pflegt in seinen Vorlesungen über Akustik den Satz, dass die Tonhöhe von der Dichte des schwingenden Mediums abhängig ist, auf die Weise zu demonstriren, dass er Eprouvetten, die mit Luft, Leuchtgas, Aetherdampf u. s. w. gefüllt sind, an ihrem abgerundetem Ende mit dem Finger anklopft und so zum Tönen bringt. [1]) Durch dieses Experiment wurde ich zu der übrigens nicht neuen Idee [2]) angeregt, das spec. Gewicht von Gasen auf akusti-

[1]) Dieses Experiment ist einer Arbeit von Wertheim entnommen.

[2]) Herr Prof. Dr. W. F. Gintl beschäftigt sich seit längerer Zeit damit, das spec. Gewicht von Gasen mittels angeblasener Pfeifen zu bestimmen, und wird demnächst seine Resultate der k. Akademie vorlegen.

schem Wege zu bestimmen. Bekanntlich ist die Schwingungszahl eines Tones n proportional dem Ausdruck

$$\sqrt{\frac{e}{d}}\,k, \text{ worin}$$

e die Elasticität des schwingenden Mediums bedeutet, d die Dichte und k das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen. e ist nun bei allen Gasen gleich, die Werthe von k differiren zwar, doch so wenig, dass man sie gleichsetzen kann. Das Verhältniss der Dichten d und D zweier Gase, die, nacheinander in derselben Röhre in Schwingungen versetzt, Töne von den Schwingungszahlen n und N liefern, wird also durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{d}{D} = \left(\frac{N}{n}\right)^2$$

Da man die Gasdichten auf Luft als Einheit bezieht, so wird D = 1 und wir erhalten

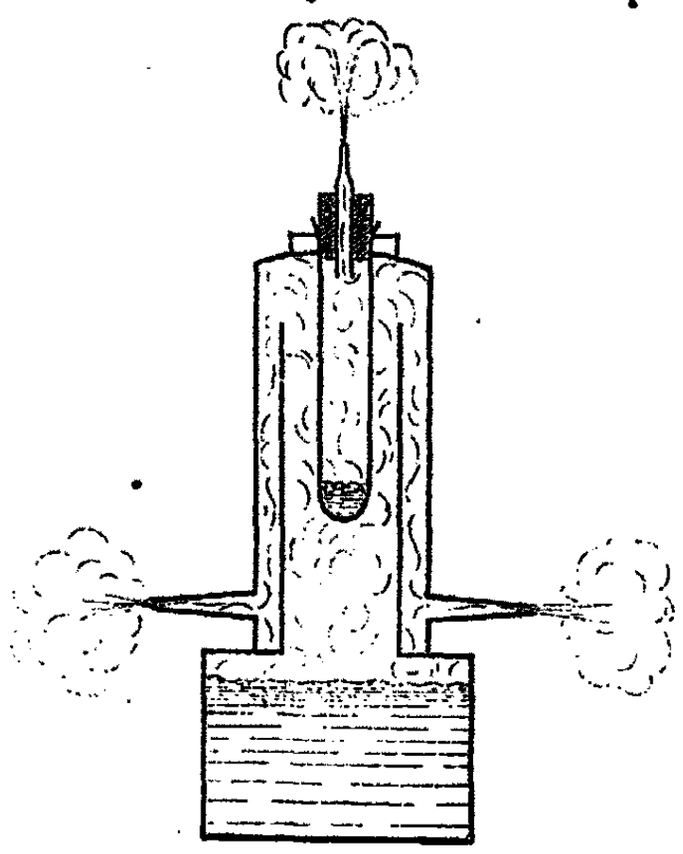
$$d = \left(\frac{N}{n}\right)^2 = \left(\frac{\text{Luftton}}{\text{Gaston}}\right)^2.$$

Meine ersten Versuche stellte ich mit einigen Gasen an und zwar in folgender Weise. Die mit Luft gefüllte Eprouvette wurde angeklopft und der erhaltene Ton auf einer Violine aufgesucht. (An Stelle der Violine kann auch ein anderes Musikinstrument gewählt werden.) Dann wurde die Luft im Rohre durch das Gas verdrängt und abermals der Ton bestimmt. Hiermit waren alle Daten zur Berechnung der Gasdichten gegeben. Der Ton, den die Eprouvette, mit Luft gefüllt, zwischen 10 und 20° C. gab, war $\bar{\bar{c}}$.

Untersuchtes Gas	Ton	gef. Dichte	ber. Dichte
Kohlensäure	$\bar{gis}$	1.56	1.54
Sauerstoff	$\bar{b}$	1.14	1.11
Schwefelwasserstoff	$\bar{b}$	1.14	1.18
Unterchlorsalpeters.	$\bar{f}$	2.25	2.32.

Das akustische Verfahren auf Dämpfe von Körpern anzuwenden, die bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssg sind, bot Anfangs Schwierigkeiten, da ja das geschlossene Ende der Röhre in ein Bad eintauchen musste. Es gelang mir indess dieselben zu bewältigen, indem ich den sehr starken und deutlichen Ton untersuchte, den die mit einem Kautschukstopfen verschlossene Röhre beim Oeffnen von sich gab. Die Eprouvette, deren offenes Ende von einem Korkringe umgeben war, wurde mit 0.2—0.5 g Substanz beschickt und sodann ein Kautschuckstopfen, durch den ein capillarausgezogenes Rohr gesteckt war, fest aufgesetzt. Zum Erhitzen eignete sich am besten ein Gefäss, wie man es zur Bestimmung des Dampfpunktes

an Thermometern verwendet. Wenn das Wasser in demselben zum Sieden erhitzt war, wurde die geschlossene Eprouvette in dasselbe eingesetzt, wie es auf der Abbildung zu sehen ist, und so lange geschlossen gehalten, bis kein Dampf mehr aus dem Capillarrohr entwich.



Dann wurde der Stopfen gelüftet, und der dabei hörbare Ton mit der Violine bestimmt. Da der Ton der mit Luft gefüllten Röhre bei der Zimmertemperatur t bestimmt wurde, der Ton des Dampfes dagegen bei 100°, so gestaltet sich die Formel zur Berechnung der Dampfdichte $d = \left(\frac{N}{n}\right)^2 [1 + (100 - t)\, 0.00366]$.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der von mir ausgeführten Dampfdichtenbestimmungen.

Die hierbei verwendete Eprouvette gab, mit Luft gefüllt, bei gewöhnlicher Temperatur den Ton $\bar{\bar{c}}$.

Untersuchte Substanzen	t	Ton	gef. Dichte	ber. Dichte
Luft bei 100°	20°	$\bar{\bar{d}}$	0.74	0.73
Aether	25°	$\overline{fis}$	2.68	2.56
Schwefelkohlenstoff	25°	$\overline{fis}$	2.68	2.63
Aceton	10°	$\overline{gis}$	2.07	2.01
Chloroform	10°	$\bar{d}$	4.19	4.13
Vierfachchlorkohlenstoff	10°	$\bar{c}$	5.33	5.33
Jodaethyl	10°	$\bar{c}$	5.33	5.39.

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Werthe ziemlich nahe mit den berechneten überein. Der Umstand, dass weder Wage noch

Barometer bei dieser Methode nöthig sind, sowie die geringe Zeit, welche die Versuche beanspruchen, machen diese Methode für musikalisch gebildete Chemiker empfehlenswerth, doch ist sie eben nur für solche ausführbar.

Versuche mit höher siedenden Substanzen sind im Gange und behalte ich es mir vor, nächstens darüber zu berichten.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Regierungsrath Prof. E. Mach, für den dieser Arbeit zugewendeten freundlichen Antheil meinen besten Dank auszusprechen.

Prag, den 20. März 1880.

---

204. H. Schwarz: Ein neuer Apparat zur volumetrischen Stickstoffbestimmung.

(Eingegangen am 2. April 1880.)

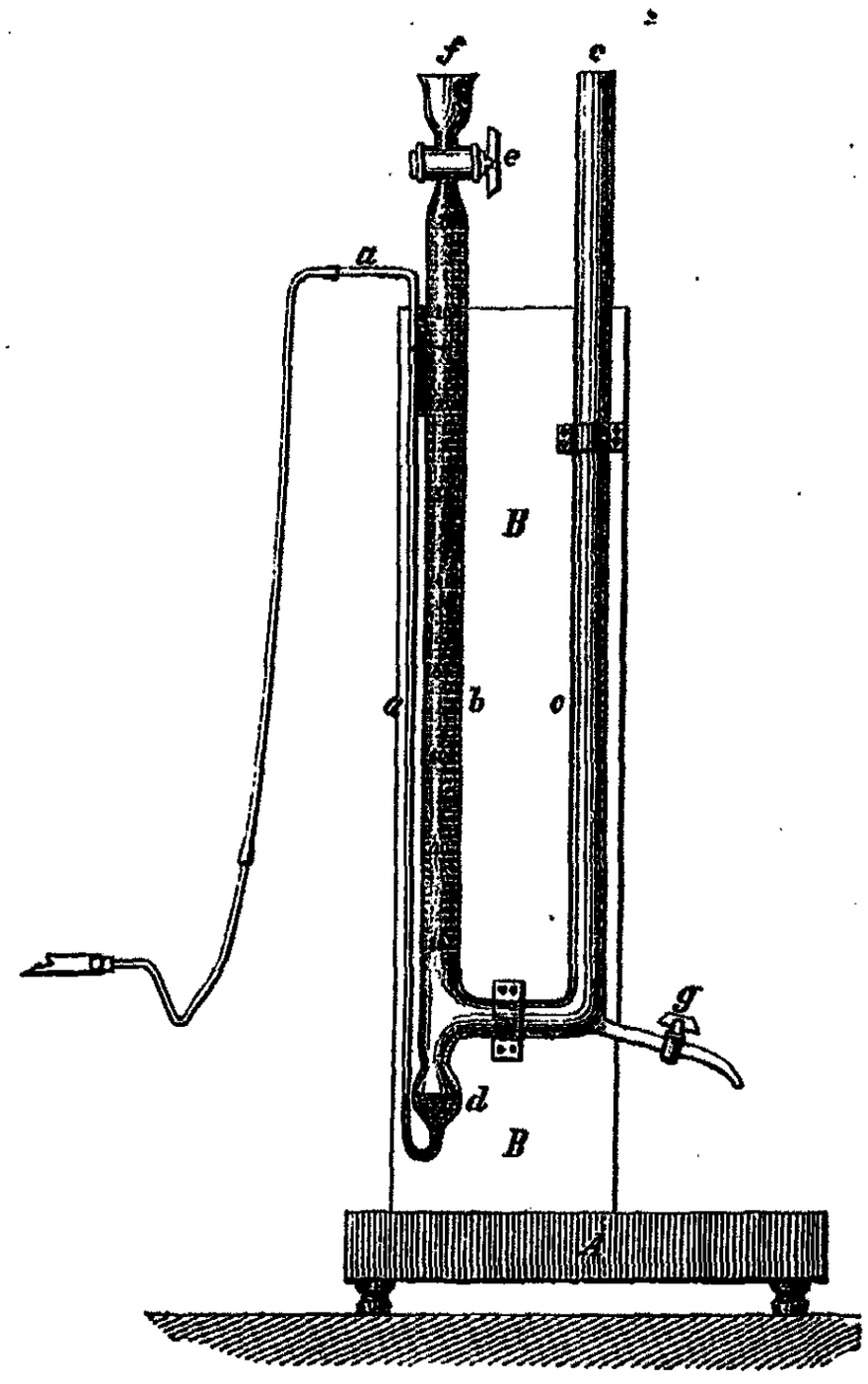
So bequem gegenüber den älteren Apparaten zur Stickstoffbestimmung nach Dumas der bekannte Apparat von Zulkowsky erscheint, so leidet er doch an einigen Uebelständen, welche Abhülfe verlangen. Um die im Anfang der Verbrennung ausgetriebene Luft zu entleeren, muss man die graduirte Röhre mehrmals aus dem Halter herausnehmen und umkehren; die starke Kalilauge färbt sich beim Steben in dem vulkanisirten Kautschuckrohre gelb; der Quetschhahn am Zuleitungsrohre muss abgezogen und wieder aufgeschoben werden; endlich muss man einen ziemlich lebhaften Gasstrom unterhalten, damit die Lauge nicht in die Kugel des Vorlagsapparates zurücktritt, wo dann das schliessliche Verdrängen des Stickgasrückstandes aus dem Verbrennungs- in das Massrohr ziemlich viel Kohlensäure erfordert. Um alle diese Uebelstände zu vermeiden, liess ich mir durch die bekannte Glasbläserfirma von Greiner & Friedrichs in Stützenbach einen Apparat herstellen, der ein sehr bequemes Arbeiten gestattet und, wie zahlreiche Analysen zeigen, sehr genaue Resultate ergiebt.

Auf einer rechteckigen Holzplatte *A* erhebt sich ein vertikaler Ständer *B*, an dem der aus einem Stück bestehende Glasapparat unverrückbar durch Drahtringe und aufgeschraubte Eisenbänder befestigt ist. Dieser Apparat besteht aus 3 nebeneinander stehenden, parallelen Röhren *a b c*. Das Rohr *a* ist eng, dickwandig, am freien Ende rechtwinklich abgebogen und zum bequemen Aufschieben des Kautschuckschlauchs etwas konisch verdickt.

Es mündet unten in den Becher *d*, der mit Quecksilber bis zur halben Höhe gefüllt wird, das natürlich auch etwas in das Rohr *a*

hinauftritt und die Trennung zwischen Kalilauge und Gaszufluss sicher bewirkt.

Rohr *b* erhebt sich unmittelbar vom Becher *d* aus und ist mit Rohr *c* zur U-Form verbunden. *b* ist graduirt, fasst etwa 80 ccm und ist oben



durch einen gut eingeschliffenen Glashahn *e* abgeschlossen, über dem sich noch ein Glasbecher *f* befindet. Die Eintheilung nach $\frac{1}{2}$ ccm ist vom Hahne nach abwärts aufgetragen. Rohr *c* ist das bekannte Druckregulirungsrohr und trägt einen kleinen Ablasshahn *g*. Die Biegung, welche *b* und *c* verbindet, ist am besten etwas von *b* nach *c* geneigt, oder mindestens horizontal, damit nicht etwa ein Theil der Gasblasen nach *c* hinübertreten könnte. Das Rohr *a* steht mit dem Verbrennungsrohre durch einen engen, nicht zu langen Kautschuckschlauch und ein kleines V-förmiges Glasrohr mit durchbohrtem Kork in Verbindung, in welchem Vorlagerohre sich das gebildete Wasser condensirt. Man

füllt den Apparat von *c* aus mit Kalilauge und lässt dabei den Hahn *e* offen, bis etwas Lauge auch in den Becher *f* eintritt.

Wenn man nun die Verbrennungsröhre erhitzt und aus dem Natriumbicarbonat Kohlensäure entwickelt, so wird das Quecksilber in *a* herabgedrückt, die Gasblasen durchbrechen das Quecksilber in *d* und steigen in *b* auf. Sobald sie zum grössten Theil absorbirt werden, schliesst man Hahn *e* für einige Zeit. Wenn dann noch Spuren von unabsorbirtem Stickgas sich ansammeln, so genügt eine Hahndrehung, um diesen Rest entweichen zu lassen. Dies wiederholt man der Sicherheit halber noch 1—2 mal, bis man sicher ist, dass jede Spur von Luft ausgetrieben ist. Man erreicht diesen Punkt wegen der Enge des Vorlage- und Zuleitungsrohres viel rascher und ungemein viel bequemer, als beim Apparate von Zulkowsky.

Die Verbrennung kann man nun so langsam, als man will, durchführen, da das Quecksilber im Becher *d* das Zurücksteigen der Kalilauge absolut unmöglich macht. Gerade diese langsame Verbrennung bietet den Vortheil, dass sich dem Stickgas keine unabsorbirte Kohlensäure beimischt, so dass man hier auf keine nachträgliche Verminderung des Gasvolumens beim Stehenlassen Rücksicht zu nehmen hat. Bei explosivisch verbrennenden und sehr flüchtigen Substanzen ist diese Möglichkeit des langsamen Verbrennens von besonderem Werthe. Dass man nach Schluss des Hahnes *e* den Stand der Kalilauge in *c* durch den Hahn *g* vermindert und schliesslich in *b* und *c* gleich hoch macht, ist selbstverständlich. Dies letztere wird durch Auftragen einer Scala auf *B*, deren Striche *b* und *c* berühren, erleichtert. Will man der ersten eine zweite Verbrennung unmittelbar folgen lassen, so wird der Apparat durch Oeffnen von *e* und Nachgiessen von Kalilauge durch *c* wieder fertig gestellt. Gereinigt wird er durch Ablassen der Lauge aus *g* und Nachspülen mit destillirtem Wasser von Becher *f* aus.

Durch die feste Verbindung des Glasapparates mit dem Gestell zeigt der Apparat geringe Zerbrechlichkeit; er kommt auf ca. 10 Mk. zu stehen und ist demnach nicht theurer, als der Zulkowsky'sche Apparat. Ich kann ihn daher allen Analytikern auf das Beste empfehlen.

Analytische Belege:

Dinitrobenzol N gefunden 16.61 pCt.
$C_6 H_4 N_2 O_4$; N berechnet 16.60 pCt.

Amylidendibenzimid:

$C_5 H_{10} (C_7 H_6 NO)_2$; N gefunden 9.22 pCt.
N berechnet 9.03 pCt.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber den Einfluss, welchen der Verdünnungsgrad und die Temperatur auf den Verlauf gewisser chemischer Umsetzungen ausüben, von M. P. Muir und Ch. Slater (*Chem. societ. 1880, I, 60*). Bei der gegenseitigen Zersetzung gelöster Salze, wie $CaCl_2 + Na_2CO_3$; $BaCl_2 + K_2C_2O_4$, hängt die Vollständigkeit der Umsetzung nicht allein von dem Grade der Löslichkeit des gebildeten schwerlöslichen Salzes ab, sondern es stellt sich, wie bekannt, unter gewissen Bedingungen ein Zustand des Gleichgewichts ein, bei welchem eine Umsetzung nicht mehr erfolgt. Es wird nun im Allgemeinen festgestellt, dass die Umsetzungen um so weniger vollständig stattfinden, je grösser die Verdünnung, je kürzer die Zeit der Einwirkung und je niedriger die Versuchstemperatur ist. Diese Thatsachen werden aus der Bildung von Hydraten erklärt. Wie sehr jedoch das Mass der Umsetzung von mechanischen Einflüssen, beispielsweise der Flächenwirkung abhängt, ergab sich daraus, dass die Zersetzung vollständiger war, wenn die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt, als wenn sie durch die Pipette abgehoben wurde. — Die Resultate der in grosser Anzahl ausgeführten Versuche sind tabellarisch geordnet und graphisch dargestellt. Schotten.

Ueber die Darstellung des Diamants v. J. B. Hannay (*Chem. News 41, 106*). Der Kohlenstoff, welcher aus einem Kohlenwasserstoff mittelst Magnesium durch Erhitzen auf Rothgluth unter hohem Druck bei Gegenwart einer, unter solchen Umständen unzersetzbaren Stickstoffverbindung in Freiheit gesetzt wurde, erschien in krystallinischer Form mit allen Eigenschaften des Diamants: Volum Gew. 3.5, Octaëderform mit gekrümmten Flächen, Verbrennbarkeit (Gefunden 97.85 pCt. C. bei Verbrennung von 0.014 g Subst.) Diamanthärte. Mylius.

Ueber die Löslichkeit fester Körper in Gasen, v. J. B. Hannay und James Hogarth *(Chem. News 41, 103)*. Um womöglich einen neuen Beweis für die Continuität des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes zu finden, wurde untersucht, ob sich aus Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten Substanz abscheidet, wenn dieselben über den kritischen Punkt hinaus erhitzt werden. Mannichfache Versuche misslangen, weil bei der erforderlichen hohen Temperatur chemische Umsetzungen stattfanden. Für eine Lösung von Jodkalium in

Alkohol aber, welche ein Glasrohr zur Hälfte füllte, wurde festgestellt, dass sich aus derselben beim Erhitzen auf 350°, also mehr als 100° über den kritischen Punkt, Krystalle nicht ausschieden. Andererseits wurde Alkohol in Gegenwart von Jodkalium, ohne dasselbe zu berühren, vergast, auf 300°, also etwa 66° über den kritischen Punkt (der bei 234.4° gefunden wurde) erhitzt und das Gasvolum auf das ursprüngliche Volum des flüssigen Alkohols zusammengepresst: Das Jodkalium verschwand völlig und schied sich erst wieder aus, als das Gasvolum durch Verminderung des Druckes beträchtlich vermehrt wurde. Es ist demnach festgestellt, dass auch Gase feste Körper, ohne dass letztere vergast werden, zu lösen vermögen. Uebrigens wurde durch einige Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, dass der kritische Punkt der Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit höher liegt, als der kritische Punkt der Flüssigkeit selbst.

Mylius.

Ueber Platojodonitrite, v. L. F. Nilson *(Journ. pr. Chem., N. F., Bd. 21, S. 172).* Vgl. diese Berichte XI, S. 879. O. D.

Studium über die Ueberschwefelsäure und deren Bildung durch Elektrolyse, v. Berthelot (*Compt. rend. 90, 269*). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die sog. Ueberschwefelsäure S_2O_7 hat Hr. Berthelot jetzt eine Lösung dieser Verbindung in mässig starker Schwefelsäure durch Elektrolyse in der Weise dargestellt, dass der positive Pol einer galvanischen Batterie von 6—8 Bunsen'schen Elementen in die in einem porösen Thongefäss befindliche Säure tauchte, während der negative Pol in das Umhüllungsgefäss, in welchem die poröse Zelle stand und welches mit derselben Säure gefüllt war, eintauchte. Die Versuche wurden mit Säuren verschiedenster Concentration angestellt. Hierbei zeigte sich, dass 1) Flüssigkeit vom positiven Pol zum negativen wanderte, so dass das Niveau der Flüssigkeit in der porösen Zelle niedriger wurde; dass 2) mehr Wasser als Säure diffundirte, so dass die Concentration der Säure in dem inneren Gefäss zunahm, bis sie die Grenze von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure erreicht hatte (alsdann hörte der Strom fast vollständig auf); dass 3) wegen der mit zunehmender Concentration steigenden Zersetzlichkeit der Ueberschwefelsäure auch die Menge derselben nur bis zu einer bestimmten Grenze zunahm (im günstigsten Falle wurden im Liter Flüssigkeit erhalten 123 g Ueberschwefelsäure auf 375 g Schwefelsäure, als SO_3 berechnet und 850 g Wasser); endlich dass 4) bei bestimmter Concentration der Schwefelsäure ausser der Ueberschwefelsäure sich auch Wasserstoffsuperoxyd bildete. — Nach Berthelot entsteht hierbei eine Verbindung von S_2O_7 mit H_2O_2, die analog der Verbindung von H_2O_2 mit BaO_2 ist. So lange die Schwefelsäure sehr verdünnt ist, entsteht lediglich Ueberschwefelsäure, sobald aber weniger als 4 Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure

kommen, beginnt die Verbindung $S_2O_7 . H_2O_2$ sich zu bilden, entsteht in grösster Menge bei der Concentration 3—2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Schwefelsäure, um bei grösserer Concentration der Schwefelsäure wieder zu verschwinden. — Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu stark gekühlter Schwefelsäure entsteht Ueberschwefelsäure, andererseits bilden sich beim Aufbewahren von Ueberschwefelsäure in einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Pinner.

Ueber die Dichte einiger Gase bei hoher Temperatur, von J. M. Crafts (*Compt. rend. 90, 309*). Hr. Crafts hat mit seinem Apparate, der die Zuleitung von Gas in die gelbglühende Röhre gestattet (vgl. diese Berichte XIII, 423), das Volum einiger Gase bestimmt. Ammoniak zeigt bei 1300° für den ersten Augenblick normales Volum, nach 7—8 Minuten vermehrt sich jedoch sein Volum durch beginnende Zersetzung. Die Kohlensäure besitzt bei der mit dem Perrot'schen Ofen erreichbaren höchsten Temperatur normale Dichte. Die Ausdehnung des Wasserstoffs konnte nicht ermittelt werden, weil der Wasserstoff bei 1350° durch Porcellan diffundirt. Ebenso ist das Porcellan bei dieser Temperatur durchlässig für Wasserdampf. Die Salzsäure zeigt bei 1300° normale Dichte. Pinner.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss des Cyanamids von G. Praetorius-Seidler (*Journ. prakt. Chem. N. F. 21, 129*, vergl. diese Ber. XII, 1472). Cyanamid und Thiacetsäure in alkoholischer Lösung wirken bereits in der Kälte sehr heftig auf einander ein unter Bildung von Sulfoharnstoff und Acetylsulfoharnstoff, Schmelzp. 165° (vergl. Baumann, diese Berichte VI, 1403). D.

Ueber die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren von L. Saarbach (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 151*, vergl. diese Berichte XII, 1013). Eugenol und Monochloressigsäure in alkalischer Lösung erhitzt, liefern die bei 80—81° schmelzende Oxyeugenylessigsäure, $(C_{10}H_{11}O)OCH_2 . COOH$, welche in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, in viel Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich ist. Die auf gleiche Weise aus Thymol und Monochloressigsäure dargestellte Oxythymylessigsäure, $(C_{10}H_{13})OCH_2 . COOH$, bildet bei 148° schmelzende, glasglänzende Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Orcin wirkt auf 2 Mol. Monochloressigsäure unter Bildung einer Dioxyorcyldiessigsäure, $C_7H_6(OCH_2COOH)_2$. Dieselbe schmilzt bei

216—217°, ist in kochendem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr Aethyläther schmilzt bei 107°, Salpetersäure führt sie in zwei isomere Mononitrosäuren über. D.

Ueber das Salireton von P. Giacosa *(Journ. pr. Chem. N. F. 21, 221).* Saligenin liefert beim Erhitzen mit einer Reihe von Substanzen, wie Mannit, Glycerin, Methylal auf 100° ein als Salireton bezeichnetes Condensationsprodukt in geringer Menge (2.5 pCt.), welches bei 121.5° schmilzt und die Zusammensetzung, $C_{14}H_{12}O_3$, besitzt. D.

Ueber die Darstellung von Acetylen von E. Jungfleisch *(Compt. rend. 90, 364).* Das Acetylen wird nach der Methode von Berthelot durch unvollständige Verbrennung von Leuchtgas erzeugt, aber mit einem Apparate, der die Verbrennung von Luft in einer Atmosphäre von Leuchtgas und das Verhältniss zwischen Luft und Gas zu reguliren gestattet. Die Verbrennungsprodukte werden in Kupferchlorürlösung geleitet. Pinner.

Ueber neue Derivate des Nicotins von A. Cahours und A. Etard *(Compt. rend. 90, 275).* Im vergangenen Jahre haben die beiden Forscher durch Erhitzen von Nicotin mit Schwefel auf 140 bis 160° das Thiotetrapyridin, $C_{20}H_{18}N_4S$ (diese Ber. XII, 1712), dargestellt. Diese Base liefert, wie sie jetzt gefunden haben, beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, das Nitrat der von Laiblin beschriebenen Nicotinsäure (Pyridincarbonsäure). Bei der trockenen Destillation mit molekularem Kupfer giebt die Base neben Schwefelkupfer als Destillat eine bei 274—275° destillirende, ölige, in einer Kältemischung nicht erstarrende basische Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$, Isodipyridin, welches nach Pilzen riecht, das spec. Gew. 1.1245 bei 13° besitzt und ein in rothen stark glänzenden Täfelchen krystallisirendes Platindoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2, HCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$ bildet. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Platinsalz unter Abscheidung eines wie Kupferoxydul aussehenden Pulvers. Das Quecksilberdoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2, HCl)_2, HgCl_2$ bildet gelblichweisse Blätter, wenig löslich in Wasser und dadurch zersetzbar. Das Ferricyanat $(C_{10}H_{10}N_2)_4 . H_6Fe_2Cy_{12} + 5H_2O$ krystallisirt in grünlich braunen, sehr glänzenden Nadeln. Die freie Base giebt mit Silbernitrat einen weissen, mit Sublimat einen weissen, in der Hitze sich lösenden Niederschlag, mit Pikrinsäure einen in gelben Nadeln krystallisirenden Niederschlag. Das Chlorhydrat der Base giebt mit Bromwasser einen gelben, mit Jodlösung einen braunen, mit Ferrocyankalium einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, mit Goldchlorid eine bräunliche Fällung, die beim Erhitzen zu einer schmutzig grünen Flüssigkeit sich löst, mit Eisenchlorid erst beim Kochen eine intensive, orangerothe Färbung.

— Die Umwandlung des Nicotins in Isodipyridin kann übrigens direct durch Oxydation des Nicotins in alkalischer Lösung mittelst Ferricyankalium ausgeführt werden. Nach Zusatz der theoretischen Menge rothen Blutlaugensalzes destillirt man die Flüssigkeit, sättigt das Destillat mit Salzsäure, zersetzt die eingedampfte Lösung mit Kalilauge, schüttelt mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung. — Beim Durchleiten von Nicotin durch ein dunkelroth glühendes Rohr wird das Alkaloid zum Theil in Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen (Pyridin, Picolin, Collidin) zersetzt. Pinner.

Physiologische Chemie.

Weitere Beiträge zur Theorie der Harnstoffbestimmung. Das Verhalten des Glycocoll u. s. w. im Organismus, von E. Salkowski *(Zeitschr. physiol. Chem. IV, 53—85 u. 100—132).* Amidosäuren gehen nach Schultzen und Nencki und Anderen im Thierkörper in Harnstoff über. Zur Bestimmung desselben wurde früher ausschliesslich die Methode von Bunsen benutzt, welche darauf beruht, dass der Harnstoff mit ammoniakalischer Bariumchloridlösung erhitzt in 1 Aequivalent Kohlensäure und 2 Aequivalent Ammoniak zerfällt. Aus der Menge des gebildeten Bariumcarbonats wurde die Harnstoffmenge berechnet. Enthält aber der Harn Uramidosäuren — deren Bildung im Thierkörper aus Taurin und Amidobenzoësäure Salkowski gefunden hat — so wird die Rechnung fehlerhaft, da aus ihnen neben Amidosäuren auf 1 Aequivalent Kohlensäure nicht 2, sondern nur 1 Aequivalent Ammoniak abgespalten werden. Salkowski bestimmt daher neben der Kohlensäure auch das Ammoniak. Verhält sich die Menge der Kohlensäure zu der des Ammoniaks wie 1 : 2, so war im Harn nur Harnstoff vorhanden; findet sich erheblich weniger Ammoniak, so waren auch Uramidosäuren zugegen. — Ausser dieser Bestimmung wird nach dem Vermischen des Harns mit Bariumchloridlösung, welche statt mit Ammoniak mit schwacher Natronlauge versetzt ist, sowohl vor als nach dem Erhitzen die Menge des in einem abgemessenen Volum der Mischung enthaltenen freien Alkalis mit Normalsäure festgestellt, da unter Umständen nach dem Zerlegen der Uramidosäuren die „Alkalescenz“ abnimmt. Wird nur Harnstoff zersetzt, so ändert sich die „Alkalescenz“ durch Erhitzen nicht. — Die Liebig'sche Methode der Harnstoffbestimmung durch Titriren mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt bei Gegenwart von Amido- und Uramidosäuren falsche Resulte, da letztere zum Theil mit gefällt werden. — Unter Berücksichtigung der angegebenen Modifikation des

Bunsen'schen Verfahrens werden die Versuche von Schultzen und Nencki am Hunde und am Kaninchen wiederholt. Beim Hunde geht Glycocoll in Harnstoff über. Sarcosin wird zum Theil unzersetzt, zum Theil als Harnstoff ausgeschieden. Methylhydantoinsäure konnte übereinstimmend mit Baumann und v. Mering nicht nachgewiesen werden. Beim Kaninchen wird das Glycocoll im Harn zum Theil unzersetzt, zum Theil als Harnstoff wieder gefunden, Sarcosin ging fast ausschliesslich in Harnstoff über; Alanin wurde zum Theil unzersetzt, zum Theil als Harnstoff ausgeschieden. Hydantoinsäure konnte aus dem Harn in erheblicher Menge wiedergewonnen werden. Ob sie wesentliche Zersetzung im Thierkörper erfährt, erhellt aus dem Versuche nicht. C. Preusse.

Ueber die angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefortkäse, v. Nadina Sieber *(Journ. pr. Chem. 21, S. 203—221).* Eine Kritik der Versuche von Blondeau zeigt, dass dieselben keine Umwandlung von Caseïn zu Fett im Roquefortkäse beweisen. Nach einer eingehenden Beschreibung der Fabrikation des Roquefortkäses theilt Sieber die Ergebnisse seiner Analysen mit, die folgende Aenderung der Zusammensetzung des Käses durch den Reifungsprozess zeigen.

	I. Ungesalzener frischer Käse	II. Gesalzener Käse nach einmonatl. Liegen im Keller	III. Ganz alter Käse
Wasser	49.66	36.93	23.54
Caseïn	13.72	5.02	8.53
Lösliches Eiweiss	6.93	20.77	18.47
Fett	27.41	31.23	40.13
Asche	1.74	4.78	6.27

Die Asche bestand in II aus 54.68 pCt. in III aus 73.27 pCt. Chlornatrium. Die auffallendste Veränderung, welche der Käse beim Altwerden erleidet, ist der Wasserverlust. Die Zunahme an Fett ist daher nur eine scheinbare; wenn der Procentgehalt auf 100 Th. trockener Substanz bezogen wird, so ergeben sich für Fett und Eiweiss folgende Werthe:

	Fett	Eiweiss (Caseïn + lösl. Eiweiss)
Frischer Käse	53.91 pCt.	40.80 pCt.
Nach einmonatlichem Liegen	49.94 -	40.53 -
Alter Käse	56.14 -	37.78 -

Der etwas höhere Fettgehalt im alten Käse kann zum Theil durch die Verschiedenheit der Bereitung — aus mehr oder weniger abgerahmter Milch — bedingt sein, zu einem kleineren Theil wird der Fettgehalt im alten Käse dadurch erhöht, dass der Eiweissgehalt durch

Bildung flüchtiger Produkte vermindert wird. Der alte Käse enthält ausser Leucin, Tyrosin, flüchtigen Fettsäuren und Ammoniak ein sehr flüchtiges, wenig gelb gefärbtes Oel von neutraler Reaktion und specifisch modrigem Schimmelgeruch, das nicht krystallisirt.

Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, von E. Pflüger *(Pflüger's Archiv XXI, S. 248—286)*. Bei der von Liebig angegebenen Methode der Harnstofftitrirung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd werden zu niedrige Werthe gefunden, wenn abwechselnd mit dem Zusatz der Quecksilberlösung die Neutralisationsflüssigkeit — Lösung von Natriumcarbonat resp. Bariumoxydhydrat — zugefügt wird. Der Fehler kann in einer 2procentigen Harnstofflösung bis 14 pCt. der Gesammtmenge des Harnstoffs betragen. Der Fehler wird vermieden, wenn man annähernd das ganze Quantum — bis auf 0.3 ccm — der zur Fällung des Harnstoffs nöthigen Quecksilberlösung zufliessen lässt, dann nur einmal neutralisirt und nun vorsichtig Quecksilberlösung zumischt, bis ein Tropfen mit Sodalösung den bekannten gelben Rand an der Berührungsstelle giebt. Bei Anstellung eines Versuches mit Lösungen von unbekanntem Harnstoffgehalt lässt man die Quecksilberlösung allmählich zufliessen, entnimmt von Zeit zu Zeit einen Tropfen und prüft ihn mit einem Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonats. Verschwindet beim Umrühren derselben die an der Berührungsstelle entstandene gelbe Farbe, so fügt man weiter von der Quecksilberlösung zu, bis die Färbung dauernd bleibt, neutralisirt jetzt mit Sodalösung und prüft wie oben, bis die Endreaktion eintritt. Hat die Untersuchungsflüssigkeit beim Neutralisiren einen gelben Farbenton angenommen, so wird der Versuch in schnellerem Tempo wiederholt. Die anzuwendende Quecksilberlösung ist so gestellt, dass 1 ccm genau 0.01 g Harnstoff in 2procentiger Lösung entspricht, d. h. es werden doppelt so viel Kubikcentimeter Quecksilberlösung als Harnstofflösung gebraucht. — Untersucht man Harnstofflösungen von geringerem Gehalte als von 2 pCt., so tritt die Endreaktion später ein. Liebig hat für diesen Fall eine Correctur angegeben, welche sich als zu niedrig erwies. Der Fehler wird corrigirt nach folgender Berechnung: man summirt die Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Harnstoff- und zur Neutralisation angewandten Sodalösung sowie irgend einer anderen Flüssigkeit, die frei von Harnstoff zugefügt war, subtrahirt das Quantum der verbrauchten Quecksilberlösung und multiplicirt die Differenz mit 0.08. Zieht man das Produkt ab von der Menge der verbrauchten

Quecksilberlösung, so erhält man den richtigen Werth. Bei Verdünnungen auf $^1/_{10}$ der gewöhnlichen Concentration des Harne gilt die Formel nicht mehr, sie ist aber noch gültig für Harnstofflösungen von mehr als 2 pCt Gehalt: man addirt dann das gefundene Produkt zu der Anzahl der angewandten Kubikcentimeter Quecksilberlösung. — Schliesslich werden Vorsichtsmassregeln für Anfertigung der Quecksilber- und Sodalösung, welche letztere zweckmässig 53 g trockenen kohlensauren Natrons im Liter enthält, gegeben. — Im Harn werden zur Vermeidung von Fehlern Phosphorsäure und Chlorwasserstoff, erstere mit Barytwasser, letzterer mit salpetersaurem Silber vor dem Beginn der Harnstofftitrirung gefällt. C. Preusse.

---

205. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

W. Müller in Antwerpen und Edm. Geisenberger in Brüssel. Neuerungen in der Fabrikation von Ammoniak. (Engl. P. 1481 v. 16. Apr. 1879.) In einer Retorte wird ein salpetersaures oder salpetrigsaures Salz, vorzugsweise Barium- oder Kaliumsalpeter, erhitzt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte kommen, zusammen mit Wasserdampf, in eine andere, mit Kohle gefüllte, erhitzte Retorte. Der hier freiwerdende Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich zu Ammoniak. Es bedarf nur einer Retorte, wenn das zu zersetzende Nitrat mit einem Alkalihydrat und Kohle gemischt wird. In diesem Falle bleibt in der Retorte als Rückstand Alkalicarbonat. Die in dem ersten Gefäss zurückbleibende Base wird dadurch wieder in Nitrat oder Nitrit umgewandelt, dass dieselbe unter den Einfluss der Elektricität mit Stickstoff und Sauerstoff in Berührung gebracht wird. Dies geschieht in einem den Baryt oder die andere Base enthaltenden irdenen Gefässe, in welches durch zwei Röhren Luft bzw. Sauerstoff eintritt. Zwei andere Oeffnungen enthalten die Elektroden. In einer Modification enthält dies Gefäss nur Luft und das nöthige Plus von Sauerstoff, und die durch den elektrischen Strom gebildeten Dämpfe werden ohne weiteres in die Zersetzungsretorte geleitet, in welche zugleich Wasserdampf tritt.

Nach einem andern Patent derselben Erfinder (Engl. P. 1592 v. 22. Apr. 1879), wird Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff und Wasserstoff unter der Einwirkung von Elektricität erzeugt. Der dazu gebrauchte Apparat besteht zunächst aus einer glühende Kohlen enthaltenden Retorte, in welche Wasserdampf geleitet wird. Die Gase (Wasserstoff) werden durch eine Pumpe herausgesogen und in ein Reservoir gedrückt, wo sie sich abkühlen und gereinigt werden kön-

nen. Die Verbrennungsgase aus der Retortenfeuerung werden durch eine Pumpe in einen andern Behälter geschafft, wo Kalk die Kohlensäure absorbirt. Aus diesen beiden Behältern werden nun Stickstoff und Wasserstoff in eine Büchse geleitet, in welcher ein infolge des Einströmens der Gase rotirendes Schraubenrad eine innige Mischung bewirkt. An die Büchse schliesst sich nach unten eine Glasröhre, welche die Drähte enthält, zwischen denen der elektrische Funke überspringt. Ein in der Glasröhre befindlicher Hahn gestattet die Geschwindigkeit des Gasstromes zu reguliren. Das entstandene Ammoniakgas wird in beliebiger Weise absorbirt.

Heinr. Ujhely in Wien. Raffiniren von Ozokerit. (Engl. P. 333 v. 17. Jan. 1879.) Während bisher der Ozokerit zur Darstellung von Paraffin und Ceresin meist mit Dampf, Schwefelsäure und Thierkohle behandelt wurde (s. z. B. Grabowski, Wagn. Jahresb. 1877, S. 1039), löst der Erf. das Erdwachs in Petroleumäther oder Petroleum oder Theerkohlenwasserstoffen von 40 bis 80° Siedepunkt oder in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen werden mittelst Filtration durch Thierkohle, die auch durch Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation ersetzt werden kann, gereinigt. Aus der filtrirten Lösung wird der Ozokerit durch Verdampfung im Vacuum, oder durch Destillation, oder am besten durch Abkühlung gewonnen.

Jos. Jul. Sachs in Barrow, Furness. Extraction von fettigen Theilen aus Webstoffen u. dgl. (Engl. P. 1673 v. 29. Apr. 1879.) Die Stoffe werden mit Wasserglaslösung behandelt. Weder das Verfahren, noch die angewendeten Apparate (rotirende durchlöcherte Trommel in einem die Silicatlösung enthaltenden Gefässe) bieten irgend etwas Neues.

J. Radig in Schweidnitz. Verfahren zur Herstellung eines trocknen, geruchlosen Düngepulvers aus menschlichen Excrementen, calcinirtem, schwefelsaurem Natron, trocknem Kieserit und schwefelsaurem Eisenoxydul. (D. P. 8466 v. 17. Juni 1879.) Das getrocknete Gemisch obiger Stoffe wird wiederholt den Excrementen zugesetzt, bis es zum Düngen geeignet ist.

Alfred Nobel in Paris. Explosivstoffe. (Engl. P. 226 vom 20. Jan. 1879.) Explosivstoffe von rascherer oder langsamerer Explosionsfähigkeit werden in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt, um einen Stoff von bestimmter, gewünschter Explosibilität zu erhalten.

Hulenz u. Dreyfuss in Paris. Verfahren, Gewebe, Leder etc. wasserdicht zu machen. (Engl. P. 438 v. 3. Febr. 1879.) Die dazu benutzte Masse ist eine Mischung von 1000 Gewth. weissem Wachs, 60 Firniss, 40 Burgundischem Pech, 80 Erdnussöl, 50 Eisensulfat, 20 Thymianessenz.

Matthes u. Weber in Duisburg. Apparat zum Concentriren von Flüssigkeiten mittelst Dampf in continuirlicher Weise. (D. P. 8464 v. 30. Mai 1879.) Der ohne Abbildung nicht gut zu erläuternde Röhrenapparat führt die abzudampfende Flüssigkeit dem Dampfstrom entgegen. Am Ausfluss zeigt ein Aräometer die Dichtigkeit derselben an.

A. Rümpler in Hecklingen. Verfahren und Apparate zur Wiedergewinnung der Magnesia aus dem beim Reinigen der Rübensäfte abfallenden magnesiahaltigen Schlamme. (D. P. 9144 v. 14. Sept. 1879.) Der Schlamm, welcher bei der Scheidung der Rübensäfte mittelst Magnesia erhalten wird, kann auf Magnesia und event. auch auf Ammoniak verwerthet werden. Derselbe wird in schrägliegenden, offenen oder oben geschlossenen Cylindern ausgeglüht. In letzterem Falle werden die entwickelten ammoniakhaltigen Dämpfe in einen cylindrischen Behälter geleitet, der mit Stücken feuchten, ungebrannten Gypses oder mit Kieseritstücken angefüllt ist.

Thomas Atkins in Clapham. Apparate zur Fabrikation zusammengesetzter, kohlenstoffhaltiger Materialien und der daraus entwickelten Gase behufs Verstärkung der Leuchtkraft und Reinigung von Steinkohlengas. (D. P. 9280 v. 25. April 1879.) Zwei Retorten liegen die eine in der anderen. Erstere ist durchlöchert und dient zur Entwickelung von „Compoundgas“ aus einer Mischung von Knochen, Schieferthon und Kohle. Dies Gas vermischt sich mit dem in der äusseren Retorte erzeugten Steinkohlengas und erhöht dessen Leuchtkraft. Der in der Retorte bleibende Rückstand dient, mit Kalk schichtenweise gemischt, zur Reinigung des Gases. Weiter angegebene Neuerungen beziehen sich auf die Construction von Injectoren und Gasbehältern.

O. Braun in Berlin. Apparat zum Kühlen und Erwärmen von Gasen, Dämpfen der Flüssigkeiten. (D. P. 8585 v. 19. Juli 1879.) Das kastenartige Kühlgefäss ist mit zwei oberen Rohransätzen für den Einlass der zu kühlenden Dämpfe und für den Auslass der nicht condensirten Gase und mit einem untern Rohransatz zum Austritt der condensirten Flüssigkeit versehen. In das Gefäss ragen mehrere Kühlröhren, die an dem Deckel desselben befestigt sind. Der Deckel dient als Boden für ein zweites Gefäss. Darüber befindet sich noch ein drittes Gefäss, an welchem Röhren hängen, die in die erwähnten Kühlröhren bis auf deren Boden reichen. Durch dieselben tritt aus dem letzterwähnten Gefäss die Kühlflüssigkeit, fliesst in die umgebenden weiteren Röhren in die Höhe und ergiesst sich in das zweite Gefäss, welches den Deckel des Condensators bildet, und wird von da abgeleitet. Anstatt Röhren von rundem werden zweckmässig solche von polygonalem Querschnitt angewendet, damit die Zwischenräume zwischen den Röhren gleich gross sind.

Karl Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Apparat zur Filtration von Gasen und Dämpfen. (D. P. 8806 v. 17. Juni 1879.) Der Apparat enthält mehrere wagerechte, senkrechte oder geneigte Kammern, deren jede einzelne absperrbar ist. Die hier eintretenden, zu filtrirenden Gase treffen wagerechte, senkrechte oder geneigte, leicht ausziehbare Siebe oder Schlackenwoll-, Baumwoll-, Wollfilz- oder Asbestfilter durch welche die Abscheidung der in den Gasen und Dämpfen schwebenden, festen und flüssigen Körperchen bewirkt wird. Unter den Sieben oder Filtern sind Schubladen zur Aufnahme des abgeklopften und abgekratzten Flugstaubes und Russes behufs schnellerer Entfernung desselben angebracht.

Alexander Müller in Berlin. Herstellung eines Metallplüsch zur Filtration unter Pressung. (D. P. 9248 v. 22. Juli 1879.) Der Metallplüsch besteht aus einer Lochplatte, in welcher schrägliegend parallele Drähte, die der Pressmasse entgegengerichtet sind, befestigt sind. Diese werden in ihrer Lage durch einen verstellbaren Keil festgehalten. Unterhalb der Lochplatte befindet sich zweckmässig noch eine durch eine andere Lochplatte festgehaltene Asbestschicht.

Nächste Sitzung: Montag, 12. April 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 12. April 1880.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst alsdann das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. B. Tollens aus Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. J. B. Burkhard, Ludwigshafen a. Rh.;
Gustav Schmidt, Schiltigheim b. Strassburg i. E.;
J. Wątróbski, Zyrardów bei Ruda Guzowska, Polen;
Ch. Dubois, Paris;
Dr. Anastasius K. Dambergis, Berlin;
Charles W. Maisch, New-York;
Franz Meyer, Robert Weiler, Gottlieb Lüscher, } Genf.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Otto Huber, Apotheker, Rue Cherif-Pacha, Alfonso Vernoni, Dr. med., } Alexandrien (durch F. Kessel u. F. Tiemann);
Johannes Gema, Univ.-Apotheker, Leiden (durch E. van der Burg und L. Wigmann);
M. Whitley Williams, London SW; 18 Kempsford Gardens, Earl's Court (durch G. Typke und F. Tiemann);
Basil Wm. Valentin, Percy B. Mills, John R. S. Kelbon, Edward D. Chester, Thomas Hughes, W. H. Perkin, B. M. Stockwell, H. A. Lawrence, } Royal School of Mines, South Kensington Museum, London (durch W. Hodgkinson und A. Greenaway);
William A. Cornaby, Upper Sydenham, Kent (durch dieselben);

Dr. Louis Habel, Assistent am physiologischen Institut in Bonn (durch H. Schrötter und H. Leo);
Dr. Martin Jaffé, Dorotheenstrasse 30,
Dr. med. Schiffer, Charlottenstrasse 24,
} Berlin (durch C. Liebermann und E. Baumann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Wiadomości Farmaceutyczne. Tom VII. No. 1. (Vom Redacteur.)
Doremus, C. A. und R. A. Witthaus. Chemistry of the Cobb-Bishop poisonning. Sep.-Abdr. (V.)
Doremus, C. A. Contributions to the literature of milk analysis. Sep. Abdr. (V.)
Leppert, W., W. Mayzl und A. M. Weinberg. Ueber Wässer der Tiefbrunnen der Stadt Warschau. Warschau 1879. (V.) In poln. Sprache.
Utah. The Resources and attractions of —, prepared by the Utah board of trade. 1879. (Von Hrn. Consul Ochsenius.)
v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. III, Lfrg. 7. (Vom Herausgeber.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

206. J. Ziegler: Ueber einige Verbindungen der Leukobase aus Cuminol und Dimethylanilin.

[Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. April 1880.)

Man erhält die beste Ausbeute an Base, welche Otto Fischer[1]) bereits beschrieben hat, wenn man Cuminol und Dimethylanilin mit Zinkchlorid und ein wenig Wasser tagelang bei 120° digerirt. Es wurden so nahezu 80 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Salzsaure Verbindung.

Die Base wird in wasserfreiem Aether oder in Ligroin gelöst und ein trockner Strom von Salzsäuregas durchgeleitet. Es scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches im höchsten Grade hygroskopisch ist; an freier Luft zerfliesst es in ganz kurzer

[1]) Diese Berichte XII, 1688.

Zeit. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, stimmt die Analyse für die Formel $C_{26} H_{32} N_2 . 2 HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.95 pCt.	15.60 pCt.

Pikrat.

Aus alkoholischer Lösung der Base und der Pikrinsäure erhalten, stellt der Körper prachtvoll zeisiggrüne Krystalle dar. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, liegt der Schmelzpunkt des Körpers bei 156°. Auf 220° erhitzt, explodirt die Substanz. Die Analyse stimmt ziemlich gut für die Zusammensetzung

$$C_{26} H_{32} N_2 + 2 C_6 H_2 . (NO_2)_3 . OH.$$

	Berechnet	Gefunden
C	54.93 pCt.	54.99 pCt.
H	4.58 -	4.97 - .

Jodmethylat.

Die Leukobase wurde mit Jodmethyl und Methylalkohol unter Druck bei 115° einen Tag lang erhitzt. Durch Reinigen der erhaltenen Substanz mit Thierkohle, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelangt man schliesslich zu schneeweissen Krystallnadeln vom constanten Schmelzpunkte 200°. Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich. Die Analyse von bei 100° getrockneter Substanz führt zur Formel $C_{26} H_{32} N_2 . 2 CH_3 J$.

	Berechnet	Gefunden
J	37.71 pCt.	37.60 pCt.

Platindoppelsalz.

Dasselbe stellt einen gelben, krystallinischen Körper dar. In Wasser ist derselbe wenig, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Bei 100° getrocknet und analysirt, kommt ihm die Zusammensetzung $C_{26} H_{32} N_2 (HCl)_2 + Pt Cl_4$ zu.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.15 pCt.	25.01 pCt.

Einwirkung von Salpetersäure.

Trägt man die in Rede stehende Leukobase in concentrirte Salpetersäure ein und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man einen gelben Körper, der durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig schliesslich in hellgelben Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Die Substanz schmilzt bei 206°. Bei 160° getrocknet und analysirt scheint der Körper ein Hexanitrotetramethyldiamidotri-

phenylmethan zu sein. Die Propylgruppe müsste darnach abgespalten worden sein.

	Berechnet	Gefunden
C	46.00 pCt.	46.38 pCt.
H	3.30 -	3.40 - .

Farbstoff.

Durch Oxydation der Base gelangt man, wie Otto Fischer[1]) bereits erwähnte, zu Farbstoffen, die dem Bittermandelölgrün fast vollständig gleich sind. Es wurden dargestellt das salzsaure, essigsaure und pikrinsaure Salz.

Das Prikrat eignet sich zur Reindarstellung am ehesten. Sämmtliche Salze des Farbstoffs zeichnen sich durch äusserst lebhaften, rothen Metallglanz aus.

---

207. J. M. A. Kramps: Beitrag zur Kenntniss der Ureïde.

(Eingegangen am 7. April 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Claus und Rembach fanden (Ann. Chem. Pharm. 179, 146), dass Schwefelharnstoff mit den Halogenen Additionsprodukte bilden kann. In der Erwartung, dass die Einwirkung der Halogene auf Schwefelhydantoin in gleicher Weise verlaufen würde, stellten Claus und Neuhöffer (diese Berichte X, 825) Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Schwefelhydantoin an. Sie erhielten aber weder Additions- noch Substitutionsprodukte, während die Kette des Schwefelhydantoins gelöst wurde. —

Veranlasst durch eine Mittheilung von E. Mulder, der durch Einwirkung von Brom auf Schwefelhydantoin Dibromschwefelhydantoin erhalten hatte (diese Berichte VIII, 1263) unternahm ich eine Wiederholung der Versuche von Claus und Neuhöffer. Die erhaltenen Resultate erlaube ich mir, der Gesellschaft in kurzem Auszuge mitzutheilen.

Einwirkung von Chlor auf Schwefelhydantoin.

Ein langsamer Chlorstrom wurde durch eine in eine Kältemischung gestellte Lösung von Schwefelhydantoin in sehr verdünnter Salzsäure geleitet. Nach einer halben Stunde ungefähr setzen sich rasch weisse Flocken ab, die bei längerem Durchleiten von Chlor langsam wieder verschwanden. Wurde der Process rechtzeitig unterbrochen, so erhielt

---

[1]) Diese Berichte XII, 1689.

ich aus 7 g Schwefelhydantoin 2 g des weissen Körpers. Unter dem Mikroskop hatten die Flocken das Ansehen von Wärzchen, die aus undeutlichen Nadeln zusammengesetzt waren. Sie waren unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unter Zersetzung lösten sie sich in Alkalien. Die alkalischen Lösungen fluorescirten grün. Zwischen 110—120° fand langsame Zersetzung statt.

Die Analyse ergab, dass der Körper chlorfrei war, und dass die Zusammensetzung noch am besten übereinstimmte mit der Formel



$$CS\begin{cases} NH\cdots CH(OH \\ | \qquad\qquad + H_2O, \\ NH\cdots CO \end{cases}$$

nach Liebermann und Lange



$$C\begin{cases} NH \\ S\cdots CH(OH)CO + H_2O. \\ NH \end{cases}$$

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	24.44	25.04	24.87	—	—	—	24.00
H	3.72	3.85	3.87	—	—	—	4.00
N	—	—	—	18.73	—	—	18.66
S	—	—	—	—	21.62	21.53	21.33.

Einwirkung von Brom auf Schwefelhydantoin.

Ein Ueberschuss von Brom wurde zu einer Lösung von Schwefelhydantoin in sehr verdünnter Salzsäure gegeben. Nach einigen Stunden hatten sich schöne, beinahe farblose Krystalle gebildet. Aus 8 g Schwefelhydantoin wurden 6 g Krystalle erhalten. Sie waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch heisses Wasser wurden sie zersetzt.

In der Mutterlauge wurde Oxalsäure nachgewiesen (das Kalksalz wurde analysirt), während bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelhydantoin von diesem Körper keine Spur gebildet war. Die Krystalle waren Dibromschwefelhydantoin.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_3H_2ON_2SBr_2$
C	13.97	—	—	13.14
H	1.04	—	—	0.73
N	—	10.27	—	10.22
S	—	—	13.02	12.95
Br	—	—	57.83	58.39.

Während der Darstellung des Schwefelhydantoins für obige Versuche erhielt ich Schwefelhydantoinsäure auf einem Wege, der sich von dem durch Maly bei der Bereitung dieser Säure befolgten (diese

Berichte X,1849) unterscheidet. Maly meint, dass die Säure allein dann entstehen kann, wenn die bei der Reaktion von Monochloressigsäure auf Schwefelharnstoff gebildete Salzsäure rasch neutralisirt wird. Geschieht dies nicht, so wird nach ihm nur Schwefelhydantoin gebildet.

Ich liess die wässerige Lösung von Monochloressigsäure und Schwefelharnstoff in der Kälte stehen, ohne die Salzsäure zu neutralisiren. Nach einigen Stunden waren dann die Wände des Gefässe mit einer schönen, baumförmig verzweigten Krystallmasse bedeckt, die ich anfänglich für salzsaures Schwefelhydantoin hielt, die aber durch die Analyse als reine Schwefelhydantoinsäure erkannt wurde.

In der oben citirten Abhandlung theilt E. Mulder seine Versuche mit, durch Einwirkung von Monobromacetylharnstoff auf Schwefelharnstoff den Körper $NH_2 . CS . NH . CH_2 . CO . NH . CO . NH_2$ darzustellen (nach Liebermann und Lange $NH:CNH_2 . S . CH_2 CO . NH . CO . NH_2$.).

Die Versuche führten nicht zu entscheidenden Resultaten. —

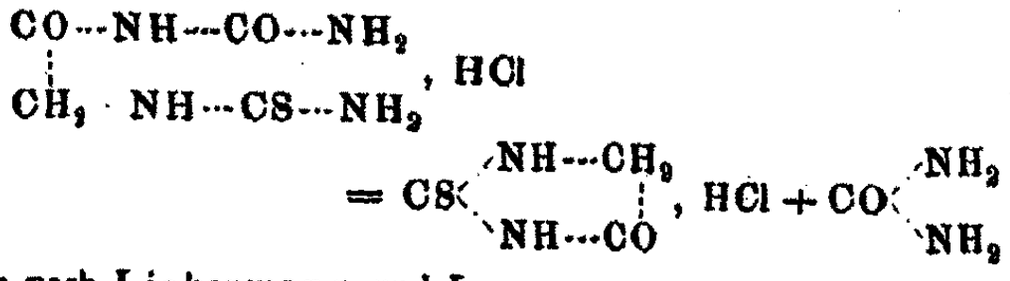
Ich wiederholte die Versuche, bediente mich indessen des Monochloracetylharnstoffs als Ausgangspunkt.

Monochloracetylchlorid und Harnstoff wurden in aequivalenten Mengen mit einander gemischt, das Gemenge wurde umgerührt, bis die ganze Masse fest geworden war, und also der Monochloracetylharnstoff sich gebildet hatte. Zu dieser festen Masse wurde sofort eine aequivalente Menge Schwefelharnstoff gegeben und das Ganze bei einer Temperatur von 60—70° in Alkohol gelöst. Kaum hatte die Lösung stattgefunden, so setzten sich grössere Mengen eines flockigen Körpers ab, der weiss mit einem Stich in's Gelbe war. Die Ausbeute war gleich dem Gewicht des angewendeten Monochloracetylchlorids. Die Analyse ergab, dass dem Körper die Zusammensetzung $NH_2 . CS . NH . CH_2 . CO . NH . CO . NH_2 + HCl$ zukam (nach Liebermann und Lange $ClC(NH_2)_2 . S . CH_2 . CO . NH . CO . NH_2$).

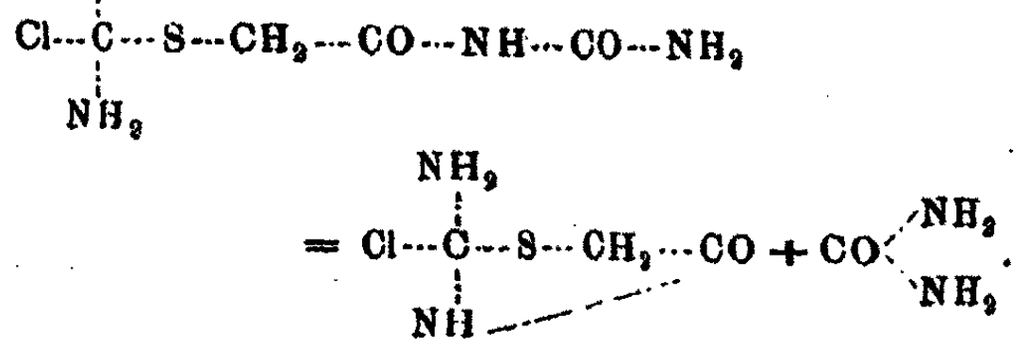
	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	22.78	22.75	—	—	22.59
H	4.58	4.53	—	—	4.23
N	—	—	26.92	—	26.35
S	—	—	—	14.52	15.06
Cl	—	—	—	16.50	16.70.

Der Körper war löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, durch Ammoniak wurden aus der wässerigen Lösung feine, seidenglänzende Nadeln niedergeschlagen, die aus Schwefelhydantoin bestanden. In der Mutterlauge dieser Nadeln wurde Harnstoff nachge-

wiesen. Der Körper wurde also durch Wasser wahrscheinlich zerzetzt nach der Gleichung:



oder nach Liebermann und Lange



In der Erwartung, durch Einwirkung von Monochloracetyldimethylharnstoff auf Schwefelharnstoff ein stabileres Produkt zu erhalten, liess ich die beiden Körper wie oben in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 70—80° auf einander einwirken. Es setzten sich nach längerer Zeit Krystalle ab von salzsaurem Schwefelhydantoin.

In der Kälte hingegen entstanden nach einigen Stunden Wärzchen, die aus Nadeln bestanden und die nach der Analyse die Zusammensetzung $NH_2 . CS . NH . CH_2 . CO . N(CH_3) . CO . NH(CH_3) + HCl$ besassen, oder nach Liebermann und Lange $Cl . C(NH_2)_2 . S . CH_2 . CO . N(CH_3) . CO . NH(CH_3)$.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	29.03	30.66	—	—	29.94
H	5.99	5.92	—	—	5.40
N	—	—	23.44	—	23.28
S	—	—	—	12.90	13.31
Cl	—	—	—	13.90	14.74.

Der Körper war jedoch wenig beständig und wurde schon durch Wasser in salzsaures Schwefelhydantoin und Dimethylharnstoff zersetzt.

Roermonde, Laborat. der höheren Bürgerschule, 1. April 1880.

208. F. Hermann: Ueber das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine der Formel $C_n H_{2n+2}$ zu bestimmen.

(Eingegangen am 5. April 1880; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Die Lösung dieses Problems bildet den Ausgang und die Grundlage für die Feststellung der nach der Structurtheorie möglichen isomeren Kohlenstoffverbindungen allgemeiner Art. Der englische Mathematiker Cayley hat in einer Abhandlung betitelt „on the analytical forms called trees", welche im Jahre 1875 in dem „Report of the British Association for the Advancement of Science" erschienen ist, eine geistvolle Lösung dieses Problems gegeben. Von dieser umfassenden Arbeit, soweit dieselbe Bezug auf das in Rede stehende Problem hat, erschien ein äusserst knapp gehaltener Auszug in diesen Berichten [1]), welcher indess ohne Kenntniss der Betrachtungsweise Cayley's unverständlich ist. Es ist mir gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, welche in etwas concreterer Fassung als die Cayley'sche die sichere Berechnung der isomeren Paraffine von der Formel $C_n H_{2n+2}$ ermöglicht. Ich muss es mir versagen, an dieser Stelle die gefundene Berechnungsmethode auch nur dem Principe nach anzudeuten, da ein derartiger Stoff von dem Verhandlungsmaterial dieser Blätter zu weit abliegt. Zweck dieser Mittheilung ist nur die Berichtigung zweier von Cayley gemachten, positiven Zahlenangaben. Die Anzahl der nach der Structurtheorie möglichen isomeren Paraffine der Formel $C_{12} H_{26}$ und $C_{13} H_{28}$ ist nämlich 355 bezw. 802, wonach die von Cayley a. a. O. angegebenen Zahlen zu berichtigen sind. Bei genauer Revision der in der oben angeführten Originalabhandlung ausgeführten Rechnung wurde der Fehler gefunden, bei dessen Vermeidung auch nach der Methode von Cayley die Anzahl der isomiren Paraffine von der Formel $C_{12} H_{26}$ zu 355 sich ergiebt. In Bezug auf zwei Aufsätze von H. Schiff, welche im Anschluss an die Mittheilung von Cayley in demselben Bande dieser Berichte [2]) erschienen, ist zu erwähnen, dass der daselbst angegebene Weg zur Lösung des Fundamentalproblems als eine Methode nicht bezeichnet werden kann, und dass das Eingehen auf Resultate, „wie sie unschwer durch Combination und Permutation errechnet werden können" (um des Verfassers eigene Worte zu gebrauchen), ein analytisches Interesse nicht besitzt.

Würzburg, 15. März 1880.

[1]) Diese Berichte VIII, 1056.
[2]) Diese Berichte VIII, 1860 und 1542.

209. E. A. Letts: Einwirkung von Natrium auf Terpentinhydrochlorat.

(Eingegangen am 25. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit untersuchte ich die Einwirkung von Natrium auf festes Terpentinhydrochlorat und machte über die bei dieser Reaktion entstehenden Kohlenwasserstoffe in einer Notiz der British Association im Jahre 1876 Mittheilung.

Seitdem habe ich verschiedentlich die Untersuchung wieder aufgenommen, bin aber bis jetzt nicht in der Lage gewesen, sie zum Abschluss zu bringen.

Da J. de Montgolfier eine Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht hat (Comptes rendus 87, 840), und ich einstweilen daran verhindert bin, meine Versuche bald zu Ende führen zu können, so halte ich es für das Beste, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Beim Schmelzen von Terpentinhydrochlorat mit Natrium tritt sofort Einwirkung ein, und als ich die entstandene Wasserstoffmenge quantitativ bestimmte, fand ich, dass sie nur 3 bis 6 pCt. von der nach der Formel

$$2C_{10}H_{16}HCl + Na_2 = 2C_{10}H_{16} + 2NaCl + H_2$$

berechneten betrug. Nach beendigter Reaktion, wenn sämmtliches Chlor aus dem Terpentinhydrochlorat entfernt ist, liefert das erhaltene Produkt beim Destilliren eine schöne, weisse, feste Substanz, welche zwischen zwei oder drei Graden von 157° C. an siedet und nach einer oder zwei Fraktionirungen den constanten Siedepunkt 157 bis 158° (uncorr.) erreicht. Dieser Körper bildet zwar das Hauptprodukt, ist aber nicht allein bei diesem Vorgang entstanden, denn steigert man nun die Temperatur, so geht eine gelblich weisse Flüssigkeit über, welche meist nach einmaligem Rectificiren constant bei 326 bis 330° siedet und nach einiger Zeit in schönen, federartigen Krystallen erstarrt, die denen des Salmiaks ähneln und deren Menge durch Abkühlen noch vermehrt werden kann.

Das niedrig siedende Produkt enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff und zeigt je nach den Bedingungen der Darstellung einen sehr verschiedenen Schmelzpunkt und zwar bis 52.5° herunter. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol steigt derselbe und bleibt nach sechs Rekrystallisationen bei 94° stehen. Dies Umkrystallisiren scheint jedoch die procentische Zusammensetzung des Körpers nicht zu beeinflussen, denn ich habe viele Verbrennungen theils mit dem Rohprodukt, theils mit dem ein- oder zweimal oder mit dem sechsmal umkrystallisirten Körper ausgeführt und alle zur Formel $C_{10}H_{17}$ stimmend gefunden; auch waren die erhaltenen Zahlen weit genug von

denen für die Formeln $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ berechneten entfernt. Man könnte glauben, dass die Verschiedenheit in den Formeln um ein Atom Wasserstoff mehr oder weniger in den Procentzahlen so wenig ausmachen würde, dass die analytischen Resultate nicht mehr mit Sicherheit zwischen den drei Formeln entscheiden könnten, aber ein Blick auf die folgende Zusammenstellung lehrt alsbald das Gegentheil.

	Berechnet für			Mittel aus
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{17}$	$C_{10}H_{18}$	10 Analysen
C	88.23	87.59	86.96	87.61
H	11.77	12.41	13.04	12.45
	100.00	100.00	100.00	100.06.

Bei der Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparate wurde in zwei Versuchen Zahlen erhalten, die folgendes Molekulargewicht ergaben:

$$D = 136.4;\ 137.0.$$

Hieraus kann man ersehen, dass die Formel nicht, wie man erwarten sollte, $C_{20}H_{34}$ ist.

Ich habe ferner festgestellt, dass man durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs bis auf 94° steigern kann, dass aber weiteres Umkrystallisiren denselben nicht mehr verändert. Dies und die Thatsache, dass das umkrystallisirte Produkt in seiner Zusammensetzung nicht von dem Rohkohlenwasserstoff abweicht, sprechen gegen die etwaige Annahme, dass der Körper ein Gemisch von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ sei.

Auch unter vermindertem Druck zeigt der Kohlenwasserstoff constanten Siedepunkt und zwar ging in einem Versuch die ganze Menge zwischen 135.5 und 136.5° über, was auch einen Beweis dafür liefert, dass kein Gemisch vorliegt. Auf der anderen Seite muss man bedenken, dass das durch Erhitzen des Terpentins mit Phosphoniumjodid dargestellte Terpentintetrahydrid bei derselben Temperatur, wie das Terpentin selbst, kocht.

Unterwirft man die Substanz dem Einflusse des Chlors, so wird von diesem letzteren eine der Formel

$$2C_{10}H_{17} + Cl_2 = 2C_{10}H_{17}Cl$$

entsprechende Menge aufgenommen. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch fester und flüssiger Körper, die ich noch nicht weiter untersucht habe.

Die Einwirkung von Brom verläuft ähnlich, und es gelang mir, einen aus Alkohol leicht krystallisirenden Körper zu isoliren, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$ zu haben scheint.

Ich habe oben schon erwähnt, dass nach dem eben beschriebenen Kohlenwasserstoff bei höherer Temperatur aus dem Reaktionsrückstand

von der Einwirkung des Natriums auf Terpentinhydrochlorat eine andere, beim Fraktioniren bei 321 bis 323° C. constant übergehende Substanz erhalten wird. Dieselbe stellt eine zähe, hellgelb gefärbte Flüssigkeit dar, welche nach längerem Stehen, namentlich in der Kälte, eine beträchtliche Menge weisser, salmiakähnlicher Krystalle abscheidet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren kann man dieselben rein und schneeweiss erhalten; sie schmelzen bei 94° C., sieden zwischen 321 und 323.6° C. und gaben beim Verbrennen als Mittel von sieben Analysen:

C	87.08
H	12.49
	99.57.

Der Körper besitzt also dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der oben beschriebene, jedoch fand ich bei der Dampfdichtebestimmung nach Dumas'schem Verfahren im Dampf von siedendem Quecksilber, dass die erhaltenen Zahlen mit der Formel $C_{20}H_{34}$ übereinstimmten.

Die Substanz ist von ausserordentlicher Beständigkeit; sie wird bei gewöhnlicher Temperatur von Brom nicht angegriffen und selbst eine Mischung von Kaliumchromat und Schwefelsäure wirkt nur sehr wenig auf dieselbe ein. Bisher konnte ich keine gut charakterisirten Derivate erhalten.

Die nach dem Auskrystallisiren zurückbleibende Mutterlauge zeigt denselben Siedepunkt wie die Krystalle und auch dieselbe Zusammensetzung, was folgende Zahlen, die das Mittel aus zwei von mir ausgeführten Analysen sind, beweisen.

C	87.40
H	12.74
	100.14.

Ich betrachte die Mutterlauge und den starren Körper als Modificationen eines neuen Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{20}H_{34}$, und zeigt auch das flüssige Isomere dieselbe Stabilität und Trägheit gegen die Einwirkung von Agentien.

Ich habe ferner auch Natrium auf das sogenannte flüssige Terpentinhydrochlorat einwirken lassen. Die Reaktion verläuft bei niedrigerer Temperatur als im vorigen Falle, und man erhält beim Fraktioniren eine feste Substanz, welche mit dem aus festem Terpentinhydrochlorat entstandenen, niedrig siedenden Kohlenwasserstoff identisch zu sein scheint. Nachdem man dieselbe soviel wie möglich durch Abkühlen abgeschieden hat, wird der Rest fraktionirt und so ein bei 156° C. siedendes Produkt erhalten, welches beim Analysiren

mit der Formel $C_{10}H_{17}$ übereinstimmende Zahlen lieferte. So erhielt ich als Mittel aus zwei Bestimmungen:

C	87.40
H	12.74
	100.14.

Es gelang mir nicht, noch einen Körper von constantem Siedepunkt zu isoliren. Ich enthalte mich, über die Natur des eben erwähnten, niedrig siedenden, festen und flüssigen Kohlenwasserstoffs etwas zu äussern, möchte aber erwähnen, dass Montgolfier, der meine Versuche zum Theil wiederholt hat, ersteren als Gemisch von inaktivem Camphen ($C_{10}H_{16}$) und Camphenhydrid ($C_{10}H_{18}$) ansieht. Er giebt an, die beiden Körper aus der Mischung isolirt zu haben, theilt aber in seiner Abhandlung in den Comptes rendus (87, 840—842) nicht die dabei angewendete Methode mit. Für das Camphenhydrid stellt er den Schmelzpunkt 120° C. auf.

Montgolfier erhielt zwar den hochsiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff, aber nicht das feste Isomere; er betrachtet den ersteren, gleich mir, als $C_{20}H_{34}$ und giebt ihm den Namen Colophenhydrid.

Seine Versuche mit dem flüssigen Terpentinhydrochlorat gaben ihm nicht ganz dieselben Resultate, wie ich sie erhielt, aber er theilt mit, dass ihm das Reaktionsprodukt von der Einwirkung des Natriums eine Flüssigkeit $C_{10}H_{18}$ vom Siedepunkt 155 bis 165° C. und eine solche $C_{10}H_{16}$, welche bei 173° C. kochte, lieferte. Er hat auch den festen Körper $C_{10}H_{18}$ aus dem eben erwähnten Produkt in geringer Menge isolirt.

Belfast, Queens College, im März 1880.

210. E. Hjelt: Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure.

(Eingegangen am 12. April 1880.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Wislicenus unternahm ich eine Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure. Aus meiner über diesen Gegenstand in schwedischer Sprache veröffentlichten Abhandlung[1]) erlaube ich mir, folgenden Auszug zu geben.

Die von Kachler[2]) unter den Oxydationsprodukten des Camphers zuerst entdeckte Camphoronsäure wurde Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung von Kissling[3]). Er fand, das Kachler's Säure

[1]) Akademisk afhandling. Helsingfors 1879.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 159, 281.
[3]) Untersuchungen über die Constitution der Camphoronsäure; Inauguraldissertation. Würzburg, 1878.

von der Formel $C_9 H_{12} O_5$ eine Esteranhydridsäure (Laktonsäure) ist, welche sich durch Wasserabspaltung aus der eigentlichen zweibasischen Camphoronsäure $C_9 H_{14} O_6$ bildet. — Das zweibasische Aethylcamphoronat geht bei der Destillation unter Abgabe von einem Mol. Alkohol in den einbasischen Ester über. — Auf den Diaethylester wirkte Ammoniak schwierig ein, erst bei höherer Temperatur, und hierbei bildete sich ein Körper von der Zusammensetzung des erwarteten Diamides. Der Monoester setzte sich mit Ammoniak viel leichter um. Es entstand aber nicht ein Monamid sondern ein Körper von derselben Zusammensetzung wie der aus dem Diaethylester, der doch mit diesem nicht identisch sondern nur isomer war. Da das letztgenannte Amid beim Behandeln mit Natriumhydrat nur ungefähr die Hälfte seines Stickstoffgehaltes abgab, glaubt Kissling, dass die beiden Amide in derselben Beziehung zu einander stehen wie Malamid zu Asparagin. — Diese Amide näher zu untersuchen war die Aufgabe meiner Arbeit.

Die Camphoronsäure wurde nach Kachler's, von Kissling etwas modificirtem Verfahren dargestellt und in ihre beiden Ester übergeführt. Wenn der mehrmals überdestillirte Monoester eine Zeit im Exsiccator stand, schieden sich farblose, tafelförmige Krystalle ab. Von dem flüssigen Ester durch Abpressen befreit, schmolz dieser feste Körper bei 67°.

Eine Verbrennung gab:

	Gefunden	Für Monoäthylcamphoronat berechnet
C	57.79	57.89
H	7.22	7.02.

Es lag also ein mit dem festen Ester isomerer vor.

Wenn trocknes Ammoniakgas in den in Alkohol gelösten Monoester eingeleitet wurde, fand, ganz wie Kissling angiebt, ein Ausscheiden von feinen Krystallnadeln statt, und bald erstarrte die ganze Lösung zu einen Brei. Abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet stellte die Masse ein filzartiges Gewirr von feinen Krystallnadeln mit schönem Atlasglanz dar. Der Schmelzpunkt wurde bei 144—145° gefunden.

Die Analyse gab:

C	50.30	49.82	—	—
H	8.42	8.33	—	—
N	—	—	10.79	10.50

Die Formel $C_9 H_{16} N_2 O_4 + C_9 H_6 O$ verlangt:

C 50.38 H 8.39 N 10.70.

In welcher Form der Alkohol vorkommt, liess sich nicht entscheiden, weil das Amid beim Erhitzen im Luftbad schon bei 70° sich zersetzte. In den Eigenschaften zeigte sich der Körper mit dem von

Kissling erhaltenen identisch. Er wurde mehreren Spaltungen mit Kali unterworfen und das abgespaltene Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und als Platinsalmiak bestimmt. Es wurde erhalten:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet
5.65	5.50	5.48	5.30	5.47	5.47	5.35.

Die Analysen zeigen, dass nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak austritt, und das Amid muss demnach als ein Amidoamid angesehen werden. Die Ausbeute von diesem Amid war eine geringe, ungefähr $\frac{1}{5}$ der bezeichneten Menge. Ich untersuchte deswegen das Filtrat und fand darin ein Amid, welches den Schmelzpunkt 212° zeigte. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	$C_9 H_{13} NO_4$ fordert
C	—	—	53.64	54.28
H	—	6.30	6.69	6.54
N	7.04	—	—	7.03.

Es war also auch das dem Ester entsprechendem Monamid entstanden. Die Vermuthung lag nun nahe, dass das eine Amid sich aus den festen das andere aus dem flüssigen Ester bildet, denn der feste war ohne Zweifel in dem flüssigen gelöst vorhanden. Eine kleine Menge des festen Esters wurde deswegen von dem flüssigen sorgfältig befreit, in Alkohol gelöst und Ammoniakgas eingeleitet. Es entstand in der That das oben erwähnte Amidoamid vom Schmelzpunkt 144—145°.

In der Hoffnung, eine Amidosäure zu erhalten, behandelte ich die Lösung von der Einwirkung von Alkali auf Amidoamid mit Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und extrahirte mit Alkohol. Der dabei erhaltene Körper war aber Camphoronsäure. Salzsäure hatte also zersetzend auf die zuerst in Freiheit gesetzte Amidosäure gewirkt. Um dieses quantitativ zu constatiren, dampfte ich das Amid selbst mit Salzsäure direkt ein und bestimmte den ausgeschiedenen Salmiak. Es wurde erhalten:

	Gefunden		Berechnet
N	10.45	10.40	10.70.

Die eine Amidgruppe, welche von Kali unangegriffen bleibt, tritt also mit Salzsäure heraus.

Auf das Diaethylcamphoronat wirkte Ammoniak erst beim Erhitzen auf 115—130° in geschlossenen Röhren ein. Das gebildete Amid stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Kissling erhaltenen überein. Der Schmelzpunkt liegt etwas über 160°. Dieses Amid ist viel beständiger als das oben besprochene aus Monoester. Eine Stickstoffbestimmung gab:

		Für $C_9 H_{16} N_2 O_4$ berechnet
N	12.82	12.96.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Mit Alkali behandelt, wurde folgende Stickstoffmenge ausgetrieben:

I.	II.	Für ein At. Stickstoff berechnet
6.73	6.56	6.48.

Es tritt also auch hier nur die Hälfte des Stickstoffs heraus und das Amid muss auch als ein Amidoamid betrachtet werden. Gegen Salzsäure zeigt es ein anderes Verhalten. Mit dieser Säure abgedampft, giebt das Amid nur die eine Amidgruppe ab. Es wurde als Platinsalmiak erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnet
N	5.71	6.05	6.12	6.48.

Die Amidogruppe sitzt also hier fester im Moleküle. Beim Erhitzen im Luftbade auf 100—110° giebt die Substanz langsam ein Molekül Ammoniak ab und der Rückstand schmilzt bei 209°. Auch mit Alkohol erhitzt, verliert das Amid ein Molekül Ammoniak.

Um den bei der Behandlung des letzterwähnten Amides mit Salzsäure erhaltenen Körper rein zu bekommen, wurde der trockne Rückstand mit Alkohol versetzt, der Salmiak mit Platinchlorid ausgefällt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom Platinsulfid abfiltrirte Lösung wurde zur Krystallisation hingestellt, wobei sich lange, bei 212° schmelzende Krystallnadeln abschieden. Die Krystalle waren chlorfrei. Ihre Lösung reagirte schwach sauer. Zwei Stickstoffbestimmungen gaben:

I.	II.	Für $C_9H_{15}NO_5$ berechnet
6.01	6.80	6.45.

Es scheint die erwartete Amidosäure zu sein, doch zeigt sie die gewöhnlichen Reaktionen der Amidosäuren nicht. Sie verbindet sich auch nicht mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid.

Die Bildungsweise und Eigenschaften dieser Amide lässt sich schwer aus der von Kissling für die Camphoronsäure aufgestellten Formel $COOH \cdot C_3H_7 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ erklären. Die Bildung der Amidoamide statt Diamide scheint mir darauf zu beruhen, dass die Hydroxylgruppe zwischen zwei mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen liegt. Diese Annahme steht auch mit dem Umstande, dass die Camphoronsäure leicht dreibasische Salze liefert, im Einklange.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium des Prof. Wislicenus im Jahre 1878—1879 ausgeführt.

Helsingfors, April 1880.

211. E. Hjelt: Notiz über Caryophyllin.

(Eingegangen am 12. April 1880.)

Der Gesellschaft der Wissenschaften zu Helsingfors habe ich einige kleine Untersuchungen über Caryophyllin vorgelegt.

Das Material, welches ich Hrn. E. v. Gerichten verdanke, hatte die von anderen Chemikern und zuletzt von E. Mylius [1]) angegebenen Eigenschaften. Das Caryophyllin hat, wie bekannt, dieselbe empirische Zusammensetzung wie Campher. Mylius nimmt die doppelte Formel, $C_{20}H_{32}O_2$, an. Ob die beiden Körper sonst etwas gemein haben, darüber hat sich noch Niemand bestimmt ausgesprochen.

Beim Oxydiren mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme unter denselben Bedingungen, wie bei der Ueberführung des Camphers in Camphersäure, bildete sich die von Mylius beschriebene Caryophyllinsäure, $C_{20}H_{32}O_6$. — Erhitzt man mit Essigsäureanhydrid auf 100°, so bildet sich ein Acetylderivat. Die erhaltenen Krystalle sind monoklin und schmelzen bei 184°.

Mit Phosphorpentachlorid erhielt ich zwei Chlorprodukte, in denen die Chlorbestimmungen nur gut mit den für die Formeln $C_{40}H_{63}O_3Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2Cl_3$ berechneten Zahlen stimmen.

Ich glaube daher, dass das Caryophyllin die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ besitzt. Auch seine physikalischen Eigenschaften deuten ein sehr hohes Molekulargewicht an. Seine Isomerie mit Campher scheint nach dem bis jetzt Bekannten nur eine zufällige zu sein.

Nach einer Privatmittheilung von Hrn. v. Gerichten hat er vergebens versucht, Cymol aus Caryophyllin darzustellen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, April 1880.

212. R. Nietzki: Ueber die durch Einwirkung von Naphtol auf Diazoazobenzol entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 6. April 1880.)

In No. 5 dieser Berichte S. 542 veröffentlicht Hr. W. v. Miller eine Notiz über den unter dem Namen Biebricher Scharlach im Handel vorkommenden Farbstoff. Da dieses Produkt meines Wissens von mir zuerst dargestellt wurde, und ich mich überhaupt seit längerer Zeit mit der vorliegenden Körperklasse beschäftige, erlaube ich mir jener Publikation einige Ergänzungen hinzuzufügen.

Der Farbstoff wurde nicht vor 6 Monaten, sondern bereits im Februar 1879 von der hiesigen Anilinfarbenfabrik von Kalle & Co.

[1]) Diese Berichte VI, 1053.

zuerst in den Handel gebracht. Etwa ein halb Jahr später fabricirte ihn unabhängig die Firma Fried. Bayer & Co. in Elberfeld.

In Folge gewisser, hier nicht näher zu erörternder Umstände veranlassten beide Firmen gemeinsam Hrn. Fr. Grässler, den Inhaber des Säuregelbpatentes, zur Einreichung eines Patentgesuches für den rothen Farbstoff.

Die Einreichung desselben erfolgte am 29. November 1879, die Publikation jedoch erst am 16. Februar 1880. Die unter dem 13. März, also fast vier Wochen später, einlaufende Notiz des Hrn. v. Miller enthielt ausser der Identificirung des Biebricher Scharlachs mit einem in der Patentanmeldung beschriebenen Farbstoffe nichts Neues, wohl aber einige irrthümliche Angaben, die ich hierorts berichtigen möchte.

Hr. v. Miller sagt: das Produkt enthielt 2 rothe Farbstoffe, deren analytische Zahlen annähernd auf eine Di- und Trisulfosäure einer Verbindung der Formel

$$C_6H_5 \cdots N=N \cdots C_6H_4 \cdots N=N \cdots C_{10}H_6OH$$

stimmten. Es ist zu bedauern, dass er diese Zahlen nicht mittheilt, denn nach meinen Erfahrungen enthält das Säuregelb nur die Mono- und Disulfosäure des Amidoazobenzols. Da der rothe Farbstoff dem entsprechend zusammengesetzt sein muss, so muss es befremden, dass Hr. v. Miller aus unrichtigen Analysen die richtige Formel des Azokörpers berechnen konnte.

Die Spaltung des Körpers bei der Reduktion in Paraphenylendiamin, Sulfanilsäure und Amidobenzoldisulfosäure, welche Hr. v. Miller angiebt, trägt übrigens dem Vorkommen einer Trisulfosäure keine Rechnung. Nach meinen Versuchen entsteht übrigens aus Disulfosäure keine Amidobenzoldisulfosäure, sondern Phenylendiaminsulfosäure neben Sulfanilsäure und selbstverständlich Amidonaphtol.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Farbstoffe behalte ich mir vor und möchte nur noch bemerken, dass die ihrer Bildung zu Grunde liegende Reaktion durchaus nicht völlig neu ist, wie dieses Hr. v. Miller zu glauben scheint.

Bereits Kekulé [1]) hat die Bildung einer Diazoverbindung aus Amidoazobenzol beobachtet. Näher studirt ist diese jedoch von Caro und Schraube, über welche Arbeit Hr. Caro in einem Vortrag auf der Münchener Naturforscherversammlung 1877 [2]) referirt.

Genannte Chemiker combinirten damals bereits den Körper mit Phenol, doch handelte es sich hier nicht um die Darstellung von Farbstoffen, sondern hauptsächlich um Feststellung der Constitution des Griess'schen Phenolbidiazobenzols.

---

[1]) Kekulé, Chemie der Benzolderivate I, S. 208.
[2]) Diese Berichte X, 2230.

Erst die Einführung des Naphtols, sowie der Schwefelsäurereste macht die Körper als Farbstoffe verwendbar. Die Combinationen der Diazoazokörper mit β-Naphtol, und dieses sind wohl die einzigen technisch wichtigen, zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Sie färben sich damit prachtvoll grün, wenn sie den Schwefelsäurerest im Azokörper, dunkelblau dagegen, wenn sie diesen in der Naphtolgruppe haben.

Dass übrigens die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin unter dem Namen Ponceau S. und SS. extra derartige Farbstoffe seit längerer Zeit fabricirt, ist wohl ein Irrthum seitens des Hrn. v. Miller.

Ich habe mir von den verschiedensten Seiten Farbstoffmuster verschafft, welche diese Fabrik unter Marke Ponceau S. und SS. extra in den Handel bringt.

Es sind Gemenge durchaus bekannter Farbstoffe, über deren Natur ich vielleicht bei anderer Gelegenheit Mittheilung machen werde, sie enthalten jedoch keine Spur von den obigen Körpern; von denen sich eine geringe Beimengung scharf durch die Schwefelsäurereaktion erkennen lässt. Obige Aktiengesellschaft hat allerdings unter dem 20. Januar 1880, also zwei Monate nach Einreichung des Patentes ein Verfahren zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe gesetzlich deponirt.

Hr. Grässler erhielt gleich nach Publikation des Patentes ein Farbstoffmuster von dieser Gesellschaft übersandt, welches mir zur Untersuchung übergeben wurde.

Der Farbstoff war offenbar mit Naphtoldisulfosäure und Amidoazobenzol dargestellt, gehörte also zu den angeblich von Hrn. Pfaff[1]) entdeckten Körpern.

Die Reinheit dieses Produktes war so gering, dass dasselbe schwerlich den Anforderungen, welche man heutzutage an einen verkäuflichen Farbstoff stellt, entsprechen dürfte.

Ich möchte daraus schliessen, dass die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zur damaligen Zeit die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Fabrikation jedes neuen Farbstoffes entgegenstellen, noch nicht überwunden hatte.

Biebrich a. Rh. i. April 1880.

---

[1]) Dieselben sind ebenfalls in der Grässler'schen Patentbeschreibung enthalten.

213. W. v. Miller: Nachtrag zur Notiz über neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 8. April 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Bezugnahme auf meine Notiz über neue Azofarbstoffe im letzten Hefte der Berichte macht mich H. Griess auf eine Mittheilung der HH. Caro und Schraube in der Münchener Naturforscherversammlung aufmerksam, nach welcher die Diazoverbindung [1]) des Amidoazobenzols sich gegen Phenole, Amide, Jodwasserstoff u. s. w. wie das Diazobenzol verhält. Durch Combination dieser Verbindung mit Anilin erhielten sie eine Tridiazoverbindung. Hr. Griess fügt bei, dass er schon 1864 [2]) in dem Phenolbidiazobenzol eine Verbindung erhalten habe, welches zu derselben Körperklasse gehöre, und dass es ihm mittlerweile gelungen sei, Verbindungen von dem Typus $C_6H_5N=N-C_6H_3NH_2-N=N-C_6H_4N-N-C_6H_5$ darzustellen.

Wie aus meiner Untersuchung hervorgeht, war es in letzter Zeit einigen Technikern gelungen, Farbstoffe dieser Körpergruppe darzustellen, welche sich Eingang in die Technik zu verschaffen wussten. Ich habe diese Thatsache festgestellt und dieselbe unter dem Gesichtspunkte einer allgemein gültigen Reaction aufgefasst, constatire übrigens gern, dass die oben genannten Herren, welche über andere derselben Klasse angehörigen Verbindungen Beobachtungen angestellt haben, bereits vor mir zu derselben Auffassung der Reaction gelangt sind.

---

214. Em. Schöne: Ueber die Zusammensetzung des Bariumdioxydhydrats.

(Eingegangen am 10. April 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Berthelot [3]) giebt neuerdings dem Bariumdioxydhydrat, sowohl dem durch directe Fällung von Wasserstoffhyperoxydlösung mit überschüssigem Barytwasser, als auch dem durch freiwillige Zersetzung der Verbindung $BaO_2 . H_2O_2$ erhaltenen, die Formel

$$BaO_2 . 10H_2O;$$

früher hatte er die Zusammensetzung $BaO_2 . 7H_2O$ gegeben.

Ich hatte aus zahlreichen, sehr gut unter einander so wie auch mit der Theorie übereinstimmenden Analysen von zu verschiedener Zeit und auf verschiedenen Wegen erhaltenen Krystallen die Formel

$$BaO_2 . 8H_2O$$

---

[1]) Kekulé, Lehrb. II, 700.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 84.
[3]) Comptes rendus 90, 885.

abgeleitet. Diese Formel wurde gestützt durch die von mir[1]) und von Conroy[2]) gefundene Zusammensetzung der isomorphen Verbindungen

$$SrO_2 . 8H_2O \text{ und } CaO_2 . 8H_2O.$$

Hr. Berthelot meint, dass die von mir gefundene Formel $BaO_2 . 8H_2O$, ebenso wie die von ihm früher gegebene $BaO_2 . 7H_2O$ Produkten angehören, welche wohl durch theilweise Verwitterung des Hydrats $BaO_2 . 10H_2O$ entstanden seien, also keine bestimmte chemische Verbindungen darstellten.

Mit dieser Ansicht kann ich mich nicht einverstanden erklären.

Obgleich meine früheren, sorgfältigen Arbeiten keinen Zweifel liessen, dass zwischen + 5° und + 20° C. nur ein Hydrat $BaO_2 . 8H_2O$ entsteht, so halte ich es nicht für überflüssig neue Analysen mitzutheilen, welche nach dem Erscheinen der letzten Angabe des Hrn. Berthelot ausgeführt sind, mit dem speciellen Zweck die letztere zu controliren.

A. Die Darstellung und Untersuchung von Krystallen, welche durch freiwillige Zersetzung der Verbindung $BaO_2 . H_2O_2$ unter Wasser zwischen 14 und 20° C. entstehen, hatte mein College, Hr. P. Grigorieff, die Gefälligkeit zu übernehmen.

Ungefähr 3¼ g absolut farbloser Krystalle der Verbindung $BaO_2 . H_2O_2$, bereitet durch Vermischen in Schnee gekühlter Lösungen von Ammoniak und chlorbariumhaltigem Wasserstoffhyperoxyd, wurden in einem Kölbchen mit reinem Wasser übergossen und, zur Beobachtung des Ganges der Selbstzersetzung, das während der letzteren entwickelte Gas in einer graduirten Glasröhre über Wasser aufgefangen. Während der ersten 7 Tage entwickelten sich in 24 Stunden, je nach der Temperatur, 15 bis 30 ccm (reducirt). Während dieser Zeit erschien die Krystallmasse erbsengelb gefärbt, dann entfärbte sie sich allmählig wieder, und nach weiteren 4 Tagen, während welcher sich nur noch je 4 ccm täglich entwickelten, wurde ein absolut farbloses, grobes Krystallpulver von reinem Bariumdioxydhydrat erhalten. Das Gewicht desselben betrug ungefähr 5 g.

Ein Theil [a] desselben wurde möglichst schnell durch einfaches Abpressen zwischen Papier getrocknet. Ein anderer Theil [b] wurde, gleichfalls möglichst schnell mit Hülfe von Alkohol und Aether zur Trockne gebracht. Sofort nachdem die Kryställchen eben aufhörten an einander oder am Papier zu haften, wurden Proben in zu verkorkende Glasröhrchen gebracht, gewogen und unverzüglich analysirt.

---

[1]) Bull. de la Soc. des Naturalistes de Moscou 1866, No. III, S. 208; diese Berichte VI, 1172.

[2]) Journ. of the chem. soc. [2] 11, 808.

I. [a] 0.5665 g gaben 0.4284 g $BaSO_4$.
II. [b] 0.7825 g - 0.5894 g $BaSO_4$.
III. [a] 0.7640 g brauchten 39.77 ccm Chamäleon (Titer: 1ccm
IV. [b] 0.5857 g - 30.37 ccm - = 0.00697 g Fe).

Diese vier Bestimmungen wurden von Hrn. P. Grigorieff ausgeführt. Ich selbst machte mit demselben Präparat noch folgende zwei Bestimmungen.

V. [a] 0.4382 g gaben 0.3300 g $BaSO_4$.
VI. [a] 0.4748 g brauchten 17.30 ccm Chamäleon (Titer: 1 ccm = 0.00992 g Fe).

Diese Bestimmungen führen zu der Formel,

$$BaO_2 . 8H_2O.$$

	Berechnet für $BaO_2 . 8H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel	
BaO	153	48.9	49.6	49.4	—	—	49.4	—	49.5	
^bO[1])	16	5.1	—	—	5.2	5.2	—	5.2	5.2	
$8H_2O$	144	46.0	—	—	—	—	—	—	45.3	(Rest)
	313	100.0							100.0.	

B. Krystalle, erhalten durch Eingiessen einer verdünnten Wasserstoffhyperoxydlösung in überschüssiges Barytwasser.

Da im Hinblick auf die Angabe des Hrn. Berthelot die Möglichkeit vorlag, dass ein Hydrat mit höherem Wassergehalt sich bei niedriger Temperatur bildet, so wurden alle Operationen in einem Raum vorgenommen, dessen Temperatur zwischen 0° und + 5° C. schwankte; dieselbe Temperatur hatten die zu mischenden Lösungen, sowie das zum Waschen des krystallinischen Niederschlags (durch Decantiren in einer verschliessbaren Flasche) dienende Wasser.

Das auf diese Weise entstehende Dioxydhydrat besteht aus äusserst dünnen Krystallschüppchen. Dieselben durch blosses Liegenlassen auf einem porösen Stein oder auf Filtrirpapier von nicht gebundenem Wasser genau zu befreien, ist unmöglich, namentlich wenn man mit grösseren Mengen, oder gar kilogrammenweis operirt.

Ich stellte absichtlich nur eine sehr kleine Menge, ungefähr 1 g, dar. Um dieselbe so weit zur Trockne zu bringen, dass das zum Abpressen dienende Papier eben nicht mehr feucht wurde, war es erforderlich über ½ Stunde ohne Unterbrechung zu manipuliren. In Folge der Nothwendigkeit, die Masse in möglichst dünnen Schichten auszubreiten, und sie vielfach von feucht gewordenem Papier auf

[1]) Mit ^bO bezeichne ich den Sauerstoff, welcher das Monoxyd überoxydirt und bei der Zersetzung durch Säuren in H_2O_2 übergeht. (Vgl. Ann. Chem. Pharm. 198. 250.)

trocknes zu übertragen, ist es unmöglich, die Bildung einer in's Gewicht fallenden Menge Bariumcarbonat zu vermeiden, was sich denn auch durch Gasentwicklung beim Lösen in Säuren und in den Resultaten der Analysen äusserte.

Die Proben waren noch nicht völlig zur staubigen Trockne gebracht (bei + 5°), als sie in verschliessbare Glasröhrchen geschüttet wurden. Das Wiegen und die Analyse wurden unverzüglich danach vorgenommen.

VII. 0.1393 g forderten 4.82 ccm Chamäleon } (Titer: 1 ccm
VIII. 0.1777 g - 6.06 - - } = 0.00992 g Fe).
IX. 0.1210 g gaben 0.0936 g $BaSO_4$.
X. 0.0953 g - 0.0725 g - .

Hiernach ist gefunden:

	VII.	VIII.	IX.	X.	Mittel
BaO	—	—	50.80	49.97	50.38
^{h}O	4.90	4.83	—	—	4.87.

Den 4.87 pCt. ^{h}O entsprechen jedoch nur 46.57 pCt. BaO. Berechnet man den Rest von 3.81 pCt. als $BaCO_3$ = 4.91 pCt. (s. oben), und zieht das letztere von der Gesammtmasse des analysirten Präparats ab, so erhält man für das übrigbleibende, reine Dioxydhydrat eine procentische Zusammensetzung, welche genau der Formel

$$BaO_2 . 8H_2O$$

entspricht, wie aus folgender Nebeneinanderstellung ersichtlich ist.

	Berechnet	Gefunden	
BaO	48.88 pCt.	48.97 pCt.	
^{h}O	5.11 -	5.12 -	
$8H_2O$	46.01 -	45.91 -	(Rest).

Viel leichter erhält man die durch Fällung erhaltenen Kryställchen rein und trocken, und beugt doch jeder Verwitterung dabei vor, wenn man sie nach dem Reinigen mit Wasser einmal mit Alkohol von 90 pCt., dann einige Mal mit Aether wäscht und sie schliesslich kurze Zeit so lange auf Papier liegen lässt, bis der Aether verdunstet ist. Ein so erhaltenes Präparat gab folgende Resultate:

XI. 0.5455 g gaben 0.4088 g $BaSO_4$.
XII. 0.6368 g brauchten 22.87 ccm Chamäleon } (Titer: 1 ccm = 0.00992 g Fe).

	Berechnet	Gefunden
BaO	48.88	49.21
^{h}O	5.11	5.01.

Also zwischen + 5° und + 20°, gleichviel ob durch direkte Fällung oder durch freiwillige Zersetzung der Verbindung $BaO_2 . 8H_2O_2$ entsteht nur ein einziges Hydrat

$$BaO_2 . 8H_2O.$$

Ein höherer Wassergehalt kann nur in einem nicht völlig getrockneten Präparat gefunden sein; ein niedrigerer Wassergehalt ist zu erklären entweder durch begonnene Verwitterung, oder durch eine Beimengung der von mir entdeckten Verbindung $BaO_2 . H_2O_2$.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, $\frac{25.\text{ März}}{6.\text{ April}}$ 1880.

---

215. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer, aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1880.)

Die von mir bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Resultate bezogen sich nur auf das Verhalten des Dimethylanilins bei den mannigfaltigen Condensationsvorgängen.

Es schien nun nicht ohne Interesse, auch die Homologen dieser Base in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, namentlich bezüglich derjenigen Reaktionen, welche zu Triphenylmethanabkömmlingen führen konnten. Es wurden deshalb die drei isomeren Dimethyltoluidine in ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd studirt. Es hat sich dabei als Resultat ergeben, dass das Dimethylparatoluidin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink selbst nicht bei 120—130° zu reagiren vermag. Nach mehrstündigem Digeriren bei dieser Temperatur liess sich alles Dimethylparatoluidin durch Abdestilliren mit Wasserdampf wiedergewinnen.

Dimethylorthotoluidin wirkt auf Bittermandelöl zwar ein, jedoch viel schwerer als Dimethylanilin; wenn man selbst bei 120—130° operirt, findet die Einwirkung nur langsam statt. Die gebildete Base wurde bisher nur in geringer Menge rein erhalten, so dass es noch nicht feststeht, ob dieselbe dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan homolog ist.

Das Dimethylmetatoluidin ist dagegen durch ebenso grosse Reaktionsfähigkeit, Bittermandelöl gegenüber, ausgezeichnet, wie Dimethylanilin, indem die Condensation schon bei Wasserbadtemperatur vor sich geht.

Jedoch besitzt auffallender Weise die entstehende Base, welche nach den von C. Riedel damit angestellten Analysen, dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan völlig analog zusammengesetzt ist, nicht die Fähigkeit, durch Oxydation einen Farbstoff zu liefern. Auch die erwähnte Base aus Dimethylorthotoluidin vermag nicht durch gelinde Oxydation in einen Farbstoff überzugehen.

Da hiernach keines der drei methylirten Toluidine im Stande ist, eine der Bittermandelölgrün analoge Reaktion zu geben, so hat man

in diesem Verhalten einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen den Toluidinen und dem Anilin.

Die Unfähigkeit des Dimethylparatoluidins mit Benzaldehyd in Reaktion zu treten, hängt offenbar mit der Stellung der Amidogruppe zum Methyl zusammen. Nach meinen Erfahrungen scheint kein Parasubstitutionsprodukt des Dimethylanilins im Stande zu sein, mit Aldehyden, Alkoholen etc. Condensationsprodukte zu liefern. So vermag Bittermandelöl weder auf das bei 160° schmelzende Paranitrodimethylanilin, noch auch auf das bei 55° schmelzende Monobromdimethylanilin einzuwirken, welch letzteres nach den Untersuchungen von Wurster und Beran [1]) ebenfalls ein Paraderivat ist.

Der Grund für dieses Verhalten liegt offenbar darin, dass bei der Verkettung durch den Methanrest die Amidogruppen zum Methan in die Parastellung treten.

Dass dies sich wirklich so verhält, geht andererseits auch aus dem Verhalten des Dimethylanilins bei analogen Condensationsvorgängen hervor; so bildet sich nach Michler [2]) bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf diese Base die Paradimethylamidobenzoësäure, ferner giebt, wie von mehreren Forschern constatirt wurde, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei der Oxydation reichliche Mengen von Chinon.

Aus den Amidoderivaten des Triphenylmethans konnte ich bisher zwar kein Chinon erhalten, wahrscheinlich, weil der Triphenylmethankern nur schwierig gespalten wird.

Benzaldehyd und Dimethylmetatoluidin.

Wie schon bemerkt, hat Hr. C. Riedel auf meine Veranlassung die Einwirkung dieser Körper studirt. Ich theile hier dessen Beobachtungen mit.

Zur Darstellung der neuen Base rührt man zu dem Gemenge von 5 Th. Dimethylmetatoluidin und 2 Th. Benzaldehyd soviel Zinkchlorid, dass eine breiige Masse entsteht und erhitzt diese im Oelbade unter sorgfältigem Umrühren mehrere Stunden auf 120—130°. Hierauf fügt man zu der etwas abgekühlten Masse Wasser und lässt unter Schütteln vollständig erkalten. Das Chlorzink lässt sich durch Waschen mit Wasser leicht und bequem entfernen. Man destillirt darauf das überschüssige Dimethylmetatoluidin, sowie das Bittermandelöl ab und reinigt die zurückbleibende Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Abpressen von anhaftendem Oele. Schneller erreicht man die Reindarstellung, wenn man die rohe Base in verdünnter Schwefelsäure löst und diese Lösung mit Thierkohle behandelt. Die

---

[1]) Diese Berichte XII, 1820.
[2]) Diese Berichte XI, 400.

abgekühlte Lösung wird mit Ammoniak gefällt und die Base aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so schöne, dicke Prismen, die bei 109° schmelzen. Die Base ist leicht löslich in Mineralsäuren, wird jedoch aus diesen Lösungen durch essigsaures Natron wieder gefällt. In Benzol, heissem Alkohol und Aether löst sie sich leicht, schwerer in Ligroïn, in Wasser ist sie so gut wie unlöslich.

	Gefunden	Ber. f. $C_{25}H_{30}N_2$
C	83.68	83.80
H	8.52	8.38
N	7.96	7.82.

Die Base ist also ganz analog der aus Dimethylanilin und Benzaldehyd erhaltenen, zusammengesetzt.

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben Niederschlag dieses Salzes, welches aus heissem Wasser in schönen, goldgelben Kryställchen erhalten wird. Beim Trocknen oxydirt sich das Platinsalz theilweise, so dass sein Wassergehalt nicht durch Wärmezufuhr bestimmt werden konnte.

Das lufttrockne Salz enthielt 24.32 pCt. Platin, während sich für $C_{25}H_{30}N_2\,2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ an Platin 24.44 pCt berechnen.

Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Chloranil wurde kein Farbstoff erhalten. Die Untersuchung dieser aus Dimethylmetatoluidin erhaltenen Base wird fortgesetzt.

Schliesslich sei an dieser Stelle noch einer neuen Reaktion des Dimethylanilins gedacht, welche höchst wahrscheinlich auf Bittermandelölgrünbildung beruht. Lässt man Benzoësäure auf Dimethylanilin bei Gegenwart wasserentziehender Mittel einwirken, so entsteht, wie ich vor einigen Jahren [1]) gezeigt habe, Dimethylamidobenzophenon. Erwärmt man dagegen Benzoësäureanhydrid gelinde mit Dimethylanilin und Chlorzink, so tritt sofort die prächtige Farbe eines grünen Farbstoffs auf, der allem Anschein nach Malachitgrün ist. Es wäre dies bereits die vierte Darstellungsweise dieses Farbstoffs.

Auch andere Säureanhydride, wie Essigsäureanhydrid, sollen in ihrem Verhalten zu Dimethylanilin und Chlorzink studirt werden.

---

216. S. Reymann: Ueber ein Produkt der Einwirkung von Königswasser auf Orcin.

(Eingegangen am 13. April 1880.)

Schon wiederholt wurden Versuche angestellt, Königswasser, beziehungsweise dessen Dämpfe, oder analoge Verbindungen auf organi-

---

[1]) Diese Berichte X, 958.

sche Körper einwirken zu lassen. So erhielt L. de Koninck[1]) durch Einwirkung von NOBr auf organische Körper nicht, wie er hoffte, Nitroverbindungen, sondern Diazokörper. Einige Zeit darauf unterwarf Bunge[2]) verschiedene Verbindungen der Einwirkung der Dämpfe von Königswasser, gleichfalls in der Meinung, dass sich Nitroverbindungen bilden würden. Auch hier entsprach der Erfolg nicht den gehegten Erwartungen. Die Dämpfe des Königswassers wirkten wie freies Chlor. Aus Naphtalin erhielt er $C_{10}H_8Cl_4$ und $C_{10}H_7ClCl_4$, aus Phenol $C_6H_3Cl_3O$, nur aus Amylen erhielt er einen äusserst unbeständigen Körper, der sich als chlor- und stickstoffhaltig erwies; wahrscheinlich ein directes Additionsprodukt von Amylen und NOCl. Seine wahre Zusammensetzung konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht ermittelt werden.

Der Umstand nun, dass Königswasser, zumal beim Erwärmen, NOCl und $NOCl_3$ entwickelt, veranlasste mich, letztere beiden Körper gleichsam in statu nascendi auf organische Verbindungen einwirken zu lassen. Zu etwa 10 Theilen frisch bereiteten Königswassers (1:3) fügte ich einen Theil einer concentrirten wässerigen Orcinlösung und erwärmte den nur zu $\frac{1}{3}$ gefüllten Kolben unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Die Reaktion tritt sehr rasch und überaus stürmisch ein. Wenn man über freiem Feuer erwärmt, so ist nach etwa 10 Minuten die ganze Operation beendet; im Wasserbade dauert sie nur wenig länger, und man ist sicher, dass durch Herausschleudern des Kolbeninhalts kein Verlust entsteht.

Das Reaktionsprodukt, das sich übrigens sehr reichlich bildet, schwimmt meist als eine zusammengeschmolzene Masse auf der Oberfläche des Kolbeninhalts. Alsbald nach dem Herausnehmen wird die Masse fest, gleicht dann einer Anilinfarbenschmelze, hat einen grünglänzenden Bruch und ist leicht zerreiblich. Behufs Reinigung wurde die Masse mit Wasser zerrieben und durch Abgiessen öfter gewaschen, hierauf durch Zerreiben mit concentrirter Sodalösung gelöst und die Lösung filtrirt. Nur ein kleiner Theil, der nicht näher untersucht wurde, blieb ungelöst als dunkler Schlamm auf dem Filter zurück. Das Filtrat wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure bis zum schwachen Vorwalten der letzteren neutralisirt, der ausgeschiedene Körper auf ein Filter gebracht und mit Hülfe einer Wasserluftpumpe 2 Tage lang mit destillirtem Wasser gewaschen. Der Körper wurde nun getrocknet, in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Er stellt eine dunkelgrünglänzende Masse vor, löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether, fast gar nicht in Wasser. Ausserdem löst er sich leicht in Ammo-

[1]) Diese Berichte II, 122.
[2]) Diese Berichte IV, 289.

niak und kohlensaurem Ammoniak, sowie in Lösungen von kohlensauren und Aetzalkalien mit prachtvoll dunkelkirschrother Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gleicher Farbe und fällt beim Verdünnen mit viel Wasser unverändert daraus nieder.

Es wurden viele, aber vergebliche Versuche angestellt, den Körper krystallisirt zu erhalten. Er wurde bei 150° getrocknet (er verträgt übrigens eine wesentlich höhere Temperatur, bevor er sich unter starkem Aufblähen mit Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle zersetzt) und analysirt.

Die Analyse führte zur Formel:

$$C_{21}H_{17}ClN_2O_6.$$

	Berechnet		Gefunden	
C_{21}	252	58.81	58.75	
H_{17}	17	3.97	4.41	
Cl	35.5	8.28	I. 7.77	II. 8.18.
N_2	28	6.53	6.52	
O_6	96	22.41	22.41	
	428.5	100.00	99.86	99.97.

Es hatte sich sonach das Chlorsubstitutionsprodukt des von Liebermann mittelst Salpetrigersäure aus Orcin dargestellten Farbstoffes $C_{21}H_{18}N_2O_6$ gebildet.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$3\,C_7H_8O_2 + (Cl + NOCl + NOCl_2) = 3\,HCl + 2\,H_2O + C_{21}H_{17}ClN_2O_6.$$

Es wurde der gleiche Versuch auch mit Resorcin angestellt. Indess verläuft hierbei die Reaktion weder qualitativ noch quantitativ in gleicher Weise wie beim Orcin. Es bilden sich hier in geringer Menge, soweit man nach den bisherigen Ergebnissen der Analyse urtheilen kann, zwei Körper nebeneinander, von denen der eine wahrscheinlich dem vorher beschriebenen Orcinkörper analog zusammengesetzt ist, während der andere kein Chlor enthält. Der erstere löst sich in Alkalien mit rein blauer Farbe.

Die Untersuchung dieser beiden Produkte soll Gegenstand einer späteren Arbeit sein.

---

217. Victor Meyer u. H. Züblin: Zur Kenntniss der flüchtigen Chlormetalle.

(Eingegangen am 13. April 1880.)

Bekanntlich haben die Untersuchungen von Deville und Troost, sowie einige neuere Versuche von V. und C. Meyer ergeben, dass die, in genügenden Temperaturintervallen genommenen Dampfdichten gewisser Chlormetalle zu der Annahme von 2 Atomen Metall im Molekül

führen. So fanden Deville und Troost das Molekulargewicht des Aluminiumchlorids sowohl bei 360° wie bei 447° = Al_2Cl_6, und sie bestimmten die Molekulargrössen des Eisenchlorids, Aluminiumbromids und Aluminiumjodids im Schwefeldampf zu Fe_2Cl_6, Al_2Br_6 und Al_2J_6. V. und C. Meyer fanden das Molekulargewicht des Eisenchlorids bei ca. 450° und bei ca. 619° gleich Fe_2Cl_6, das des Zinnchlorürs bei ca. 619° und ca. 697° = Sn_2Cl_4.

Indessen neigen keineswegs alle Chemiker der Ansicht zu, dass die Formeln dieser, häufig $FeCl_3$, $SnCl_2$ u. s. w. geschriebenen Chloride unbedingt zu verdoppeln seien. Es wird vielmehr von Manchen — so namentlich von Fittig — für wahrscheinlich gehalten, dass bei genügend hoher Temperatur die Moleküle dieser Chloride den einfacheren Formeln entsprechen. Theils auf eine, hierauf bezügliche Bemerkung im Lehrbuche Fittig's[1]) hin, theils auf persönliche Anregung dieses ausgezeichneten Chemikers, hat der Eine von uns sich vielfach bemüht, die Zulässigkeit dieser Annahme zu prüfen, wobei er indessen auf grosse Schwierigkeiten stiess. So zeigte sich, dass Eisenchlorid und Aluminiumchlorid schon unter 700° in einer Stickstoffatmosphäre reichlich Chlor entwickeln[2]); es wurde beobachtet, dass das Chlorzink[3]) bei Gelbgluth unter Chlorentwickelung zersetzt wird, und dass auch Zinnchlorür bei lebhafter Hellrothglühhitze freies Chlor abgiebt[4]). Hierdurch war es natürlich sehr erschwert, die Molekulargrösse solcher Körper bei hohen Temperaturen zu ermitteln.

Nach diesen Beobachtungen interessirte uns zunächst die Frage, ob die Chlorentwickelung eine Folge der Einwirkung der Gefässwände (Glas und Porzellan) sei, oder ob dieselbe lediglich durch die höhere Temperatur bedingt sei. Die Versuche sprechen für die Richtigkeit der letzteren Annahme, denn wir fanden, dass dieselbe Erscheinung — Chlorentwickelung — eintritt, wenn die Chloride im Platingefäss erhitzt wurden. Der Versuch ward in der Weise angestellt, dass man den, für Dampfdichtebestimmungen dienenden Platinapparat mittelst der langen, engen Platinröhre mit reinem, trocknen Stickstoff füllte, die Substanz in einem Platineimerchen einführte und nun den Apparat, während er fortdauernd mittelst der engen Platinröhre mit dem Stickstoffgasometer verbunden blieb, im Porzellanrohr zum Glühen erhitzte. Man liess dann langsam von Neuem Stickstoff einfliessen (die Möglichkeit des Eindringens von Luft war vollkommen ausgeschlossen) und prüfte das austretende Gas mittelst Jodkaliumstärke auf Chlor. Bei diesen mit Chlorzink, Chlormagnesium und

---

[1]) Fittig, Grundriss der unorg. Chem. 1875, 327.
[2]) V. und C. Meyer, diese Berichte XII, 1199.
[3]) Dieselben, ibid. XII, 1197.
[4]) Dieselben, ibid. XII, 1197.

Chloraluminium angestellten Experimenten zeigte sich, dass diese Chloride auch so, obwohl sie nur mit Platin und Stickstoff in Berührung kamen, Chlorgas abgaben.

Wir haben indessen trotz der mitgetheilten Beobachtungen schliesslich unter den bimolekularen Chlormetallen eines gefunden, welches die uns interessirende Frage nach der Grösse des Moleküls in viel höherer Temperatur, zu entscheiden erlaubt. Es ist dies das Zinnchlorür. Wir hatten früher gefunden, dass dasselbe bei lebhafter Hellrothgluth in der Stickstoffatmosphäre Chlor abgiebt, während wir seine Dampfdichte bei niedrigeren Temperaturen (ca. 619° und ca. 697°), bei denen es vollkommen unzersetzt bleibt, $= Sn_2Cl_4$ fanden. Da nun aber einerseits die Menge des vom Zinnchlorür abgegebenen Chlors relativ klein ist (gegenüber den aus Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$ u. s. w. entstehenden Chlormengen), andrerseits zwischen 697° und der Zersetzungstemperatur des Zinnchlorürs noch ein sehr grosses Temperaturintervall liegt, so schien es uns möglich, die Dampfdichte des Zinnchlorürs noch bei einer erheblich höheren Temperatur zu bestimmen, ohne dabei schon diejenigen Hitzegrade zu erreichen, bei welchen dasselbe Chlor abgiebt.

Wir führten zunächst eine Bestimmung bei ca. 800° (Temperatur calorimetrisch ermittelt) im lehmbeschlagenen, böhmischen Glasgefäss aus und fanden die Dichte = 7.22; bei dieser Temperatur fand noch keine Chlorentwickelung statt. Die gefundene Zahl liegt aber dem Werthe $SnCl_2$ (6.53) schon viel näher als dem von Sn_2Cl_4 (13.06). Uebrigens constatirten wir, dass das Glas bei dieser Temperatur durch die Zinnchlorürdämpfe ein wenig angegriffen wird, was bei unseren früheren Versuchstemperaturen durchaus nicht der Fall war. — Eine weitere Bestimmung führten wir bei der höchsten Gelbgluth — wo also sicher Chlorentwickelung eintreten musste — aus. Sie ergab den Werth 5.43, — also kleiner als der für $SnCl_2$ berechnete (6.53), entsprechend der theilweisen Chlorabgabe, welche übrigens auch bei dieser Temperatur nicht reichlich ist. Schliesslich fanden wir indessen geeignete Mitteltemperaturen, bei welchen auf $SnCl_2$ stimmende Werthe erhalten wurden. Zwei im Porzellangefässe angestellte Versuche, der erste bei ca. 880°, der zweite bei ca. 970° (nach calorimetrischer Schätzung) vorgenommen [1]), ergaben:

---

[1]) Bei diesen, wie bei allen von mir veröffentlichten Bestimmungen von Dampfdichten relativ leicht flüchtiger Körper bei Glühhitze, habe ich eine kleine Abweichung von dem Verfahren, wie ich es ursprünglich gemeinsam mit C. Meyer für Temperaturen unterhalb der Glühhitze beschrieben habe, vorgenommen, welche eigentlich selbstverständlich ist, die ich indessen doch nicht versäumen will, noch nachträglich zu erwähnen. Bei dem ursprünglich angegebenen Verfahren schrieb ich vor, die Substanz in den Apparat zu werfen, dann den Pfropfen einzudrücken, die hierbei austretenden 2 oder 3 Luftblasen (ca. 0.3 bis 0.6 ccm, je nach den Dimensionen des Pfropfens und der Röhren) entweichen zu lassen und dann erst die,

I. S = 0.1041; B = 717.8; t = 11.5; V = 13.5.

Gefunden bei ca. 880°	Berechnet für $SnCl_2$
6.67	6.53.

II. S = 0.1057; B = 724.5; t = 12.3; V = 14.6.

Gefunden bei ca. 970°	Berechnet für $SnCl_2$
6.23	6.53.

Auf freies Chlor wurde geprüft, allein mit negativem Resultat. Bei um ca. 200° niedrigeren Temperaturen hatten V. und C. Meyer (l. c.) erhalten:

Gefunden		Berechnet für Sn_2Cl_4
12.85	13.08	13.06.

Bei der Beurtheilung dieser Versuche ist die grosse Schwierigkeit im Auge zu behalten, welche es bietet, die richtige Temperatur zu finden, bei der einerseits kein Chlor abgegeben wird, andererseits die Dissociation des Sn_2Cl_4 vollendet ist. Wie wir glauben, sprechen unsere Beobachtungen dafür, dass das dampfförmige Zinnchlorür in zwei Modificationen besteht; bei relativ niederen, aber immerhin genügend von einander entfernt liegenden Temperaturen, hat es die Zusammensetzung, Sn_2Cl_4, in höherer Temperatur zerfällt es zu Molekülen der Formel $SnCl_2$.

---

in der Wanne parat stehende Gasmessröhre über die Mündung des Entbindungsrohre zu stülpen. Dies kann indessen bei leicht flüchtigen Körpern in der Glühhitze natürlich nicht geschehen, da die Substanzen hier sehr schnell verdampfen und man befürchten müsste, dass, nachdem die durch den Pfropfen verdrängten Luftblasen entwichen sind, die Verdampfung der Substanz schon beginnen würde, ehe die Gasmessröhre übergestülpt ist. Ich verfahre daher bei leichtflüchtigen Substanzen in der Glühhitze stets so, dass die Gasmessröhre schon von Anfang über das Entbindungsrohr gestülpt, die Substanz in den Apparat geworfen und sofort der Pfropfen eingedrückt wird. Hierbei erhält man natürlich das Volumen um jene 2 oder 3 Gasblasen zu gross, und diese müssen also von demselben abgezogen werden. Dies erreicht man mit grosser Leichtigkeit in der Weise, dass man den Pfropfen stets bis zur gleichen, durch eine Marke am Glasrohr bezeichneten Stelle eindrückt, und, unmittelbar vor oder nach Anstellung des Versuchs, den abzuziehenden „Pfropfenwerth" ermittelt, indem man den Pfropfen 10 Mal hintereinander eindrückt, die entweichenden Gasblasen in einer Messröhre über Wasser aufsammelt und in gewohnter Weise in einem geräumigen, mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder, bei innen und aussen gleichem Niveau, abliest. Man erhält, je nach den Dimensionen des Pfropfens und der Röhren, 3 bis 6 cc, und zieht dann den zehnten Theil dieses Werthes, also 0.3 bis 0 6 ccm, von dem gefundenen Volumen ab. — Um ein Beispiel anzuführen, bemerke ich, dass die in den beiden obigen Versuchen angegebenen Werthe von V (13.5 und 14.6 cc) folgendermassen gefunden sind:

I. Beobachtetes Volumen 14.0; beobachteter „Pfropfenwerth" 0.5; also V = 13.5.
II. - - 14.9; - - 0.3; - V = 14.6.

(Bei einer Reihe von Versuchen, mein Verfahren auch bei vermindertem Luftdrucke anzuwenden, bei denen also der Propfen nicht gelüftet werden dürfte, habe ich das die Substanz enthaltende Eimerchen innerhalb des Glasrohrts am Propfen schwebend befestigt, und dasselbe im Moment, da die Bestimmung ausgeführt werden sollte, vermittelst einer geeigneten Vorrichtung, in den erhitzten Theil des Apparates fallen lassen. Diese Versuche sind übrigens bisher erfolglos geblieben.)

V. M.

C. Meyer und der Eine von uns hatten seiner Zeit [1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Rieth [2]) erhaltenen Zahlen 7.47 und 6.88 durch stattgehabte Zersetzung des Zinnchlorürs unter Chlorabgabe zu erklären seien. Diese Vermuthung müssen wir jetzt als unwahrscheinlich bezeichnen; vielmehr ist anzunehmen, dass Rieth unter ähnlichen Temperaturverhältnissen arbeitete, wie wir bei unsern oben mitgetheilten Versuchen, und dass demnach, wenigetens beim zweiten seiner Versuche, das Zinnchlorür fast vollständig in $SnCl_2$ übergegangen war.

---

218. Ad. Claus u. W. Halberstadt: Metaparadinitrobenzoësäure durch Nitriren von Paranitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 16. April 1880.)

In diesen Berichten XIII, 461 theilen Hübner und Stromeyer mit, durch Nitriren der Paranitrobenzoësäure die Orthoparadinitrobenzoësäure erhalten zu haben, die gleiche Nitrirung der Paranitrobenzoësäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Halberstadt ausgeführt. Auch wir haben gefunden, dass dazu ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure nöthig ist. Nur haben wir, abweichend von dem von Hrn. Hübner beschriebenen Versuch, das Nitrirungsgemisch (1 Rmthl. Salpetersäure, 2 Rmthl. Schwefelsäure) in eingeschmolzenen Röhren zur Einwirkung gebracht und sind dann auch auf diesem Wege zu dem gewünschten Resultate gekommen, neben der schon bekannten Orthoparadinitrobenzoësäure die Metaparadinitrobenzoësäure, also eine neue, und zwar die fünfte, Dinitrobenzoësäure zu erhalten.

Die Darstellung und die Trennung der beiden Säuren ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden (Hr. Halberstadt hat über 300 Röhren erhitzen müssen, um die zur Untersuchung nöthige Menge des Säuregemisches zu erhalten) und die letztere gelang nicht durch fractionirte Krystallisation der Barytsalze. Allerdings kann man durch oft wiederholtes Behandeln der Barytsalze mit Alkohol beträchtliche Mengen des orthoparadinitrobenzoësauren Baryts rein erhalten, aber das Salz der neuen Dinitrobenzoësäure kann auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Wir fanden es am vortheilhaftesten, aus demnach wiederholtem Abscheiden des ersteren Salzes bleibendem Salzgemisch die Säuren auszuscheiden, und diese dann durch fractionirte-

---

[1]) l. c.

[2]) Diese Berichte III, 668.

Krystallisation durch Wasser zu trennen. Aus der wässerigen Lösung dieser Säuregemenge (die in der Regel den Schmelzpunkt 140° C. zeigten) krystallisirte zuerst die neue Säure und erst später die leichter lösliche Orthoparadinitrobenzoësäure heraus, deren Schmelzpunkt wir beiläufig zu 181° C. bestimmten, deren Barytsalz, übereinstimmend mit den sonstigen Angaben, $3\,H_2O$ enthält, für deren Kalksalz aber Hr. Halberstadt $2\,H_2O$ gefunden hat. —

Die neue Säure, über deren Auffassung als Metaparadinitrobenzoësäure ihrer Entstehung nach wohl kein Zweifel sein kann, schmilzt bei 161° C. (uncorr.), ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. 100 Theile Wasser von 25° C. lösen 0.673 Theile der Säure auf, während von der isomeren Orthoparadinitrobenzoësäure unter den gleichen Umständen 1.849 Theile in Lösung gehalten werden. — Sie krystallisirte aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Krystallaggregaten, die nach dem Reinigen mit Thierkohle fast farblos sind und kein Krystallwasser enthalten; die Säure schmilzt unter heissem Wasser zu einem Oel ehe sie sich löst und besitzt einen intensiv bittern Geschmack. [1]) Sie lässt sich unzersetzt sublimiren, verpufft aber auf dem Platinblech lebhaft. Das Barytsalz krystallisirt in weissen, strahlig zusammenhängenden Massen und enthält $4\,H_2O$. — Das Kalksalz erhält man aus Wasser in kleinen, weissen Blättchen, die sich bei 130° C. gelb färben und 3 Moleküle Krystallwasser verlieren. — Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind ungemein leicht löslich in Wasser, wir konnten sie bis jetzt nicht in deutlichen Krystallen erhalten. Die Untersuchung der übrigen Salze, sowie der Reduktionsprodukte u. s. w. wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Während es also — wenn auch schwierig — gelingt, in die Paranitrobenzoësäure eine weitere Nitrogruppe, und zwar sogar an beiden möglichen Stellen, einzuführen, scheint das nach unseren Versuchen für die Sulfogruppe nicht zu gelten, und beinahe ebenso schwer zugänglich für weitere Substitution zeigt sich die Säure dem Brom gegenüber; doch gelingt es, wie wir vorläufig mittheilen wollen, durch Erhitzen mit Brom und Wasser im eingeschmolzenen Rohr auf 200° C. eine Bromirung zu erzielen; ob dabei aber wirklich eine gebromte Nitrobenzoësäure erhalten wird, das dürfte noch mehr als zweifelhaft erscheinen, da der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lade neuerdings gefunden hat, dass die Orthonitrobenzoësäure durch ein gleiches Behandeln mit Brom im zugeschmolzenen

[1]) Es ist interessant, dass auch die Orthoparadinitrobenzoësäure einen sehr bittern Geschmack besitzt, während bekanntlich die Orthomononitrobenzoësäure intensiv süss schmeckt.

Rohr in eine (stickstoffreie) wie es scheint noch nicht bekannte Bibrombenzoësäure übergeführt wird. Auf Metanitrobenzoësäure eine andere als ganz destruirende Einwirkung von Brom zu erzielen, ist uns bisher noch nicht gelungen, doch haben auch diese Versuche ihren Abschluss noch nicht erlangt und wir behalten uns demnach ihre weitere Ausführung vor.

---

219. August Bernthsen: Zur Geschichte des Phenylacetamids.

(Eingegangen am 16. April 1880.)

Gegenüber der eben erscheinenden Mittheilung von C. L. Reimer[1]) über das Phenylacetamid („Alphatoluylamid“) sei daran erinnert, dass diese Verbindung bereits 1873 von Weddige[2]) und 1876 von mir[3]) aus Benzylcyanid u. s. w. in beträchtlichen Mengen erhalten und näher beschrieben worden ist.

Heidelberg, den 15. April 1880.

[1]) Diese Berichte XIII, 741.
[2]) Staedel's Jahresbericht 1873, 824.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 184, 294 und 316.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss des Molekulargewichts von Substanzen zum specifischen Gewicht derselben im flüssigen Zustand von T. E. Thorpe (*Chem. soc. 1880, I, 141*). Die an Details sehr reiche Abhandlung lässt sich nicht im Auszuge wiedergeben, es muss daher auf das Original verwiesen werden. Schotten.

Die Schmelz- und Siedepunkte einiger unorganischer Substanzen von T. Carnelley und W. Carleton-Williams (*Chem. Society 1880, I, 125*). Die Schmelzpunkte sind theils nach der von dem einen der Autoren (Chem. soc. 1876, I, 489 und 1878 Trans. 273) beschriebenen Methode der specifischen Wärme bestimmt worden, theils durch Eintauchen von mit der Substanz beschickten, geschlossenen Capillarröhren in ein Bad von Zinkchlorid von bekannter Temperatur. Die Siedetemperaturen sind durch Vergleichung mit be-

kannten Schmelztemperaturen ermittelt worden. Eine Anzahl dieser Resultate stimmt mit den von dem einen der Autoren (Proc. Roy. soc. 1879, 197 u. 565) berechneten Zahlen überein, dagegen nicht mit den nach Wiebe's Methode (diese Berichte XII, 788) berechneten. Folgende Zahlen wurden gefunden:

Subst.	Schmelzp.	Subst.	Schmelzp.
Tellur	452—455	$BeCl_2$	585—617
$TeCl_2$	209	$BeBr_2$	585—617
$TeCl_4$	224	Fe_2Cl_6	306—307
$TeBr_2$	280 (ungef.)	Cr_2Cl_6 zersetzt sich, ohne zu schmelzen.	Siedep.
Cu_2Br_2	504	Cu_2Cl_2	954—1032
Rb_2CO_3	837	Cu_2Br_2	861—954
CsCl	631	Cu_2J_2	759—772
$NaBrO_3$	381	$CdBr_2$	806—812
$KClO_4$	610	CdJ_2	708—719
KJO_3	560	PbJ_2	861—954
KJO_4	582	$TeBr_2$	339.
BiJ_3	439 (ungef.)		

Zwischen den Halogensalzen des Quecksilbers und des Kupfers ergiebt sich die merkwürdige Beziehung, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Schmelzpunkte der Quecksilbersalze sinken und die Siedepunkte steigen, während bei den Kupfersalzen das umgekehrte Verhältniss stattfindet.

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2
Schmelzpunkt . .	287	244	241
Siedepunkt . . .	303	319	349
	Cu_2Cl_2	Cu_2Br_2	Cu_2J_2
Schmelzpunkt . .	434	504	601
Siedepunkt . . .	954	861	760.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die Krystallform des Nitrosothymols, der Lapachosäure und der Cuminsäure von Dr. Ruggiero Panebianco (*Gazz. chim. X, 78*).

Ueber die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole von M. Förster (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 341*). Orthoamidophenetol (Siedep. 229° C.) — dargestellt aus Orthonitrophenetol (Siedep. 267—268°) mittelst Zinn und Salzsäure — lässt sich leicht äthyliren. Das Bromhydrat des Monoäthylamidophenetols $C_2H_5NH.C_6H_4O.C_2H_5$ entsteht durch 4—5 stündiges

Erhitzen des Orthoamidophenetols mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromäthyl auf 60°. Die freie Base ist eine bei 234—235° siedende farblose mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit, die durch Chlorkalklösung gebräunt wird und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst. Sie ist eine einsäurige Base, bildet gut krystallisirende Salze. Mit rauchender Salzsäure einige Stunden auf 130° erhitzt geht sie unter Abspaltung von Chloräthyl in Monoäthylorthoamidophenol über, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt, bei 169.5° schmilzt, und unter Zersetzung bei 230—240° siedet. Es ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze sich schon beim Eindampfen zersetzen. Diäthylorthoamidophenetol $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.OC_2H_5$ wurde durch Erhitzen von Orthoamidophenetol mit der berechneten Menge Jodäthyl in absolut-alkoholischer Lösung auf 120—130° dargestellt. Die freie Base ist eine bei 227—228° siedende farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; färbt sich durch Chlorkalk rothviolett, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die Salze der Base wurden nicht krystallisirt erhalten. Beim trocknen Erhitzen gehen sie unter Abspaltung einer Aethylgruppe leicht in die Salze des Monoäthylorthoamidophenetols über. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erstreckt sich die Entziehung von Aethylgruppen zunächst auf die Hydroxylgruppe, erst bei höherer Temperatur auf den Ammoniakrest. Diäthylorthoamidophenol ist eine farblose, bei 219—220° siedende Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft sich smaragdgrün färbt. Die wenig beständigen Salze der Base, in welchen sie als einsäurig fungirt, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es gelang nicht, durch weitere Behandlung mit Jodäthyl Ammoniumbasen zu erhalten. O. D.

Ueber Nitroortho- und Nitroparazophenetole von H. Andreae (*Journ. pr. Chem., N. F., 21, 318*). Orthoazophenetol, $C_2H_5O.C_6H_4N = NC_6H_4.OC_2H_5$, welches aus Orthonitrophenetol mittelst Natriumamalgam dargestellt wurde, liefert beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure zwei isomere Dinitroderivate, von welchen das eine in heissem Alkohol löslich ist und bei 190° schmilzt, das andere in Alkohol unlösliche, den Schmelzpunkt 284—285° besitzt. Letzteres, welches in grösserer Menge auftritt, wird durch alkoholisches Schwefelammonium in das entsprechende Dinitrohydrazophenetol übergeführt (Schmelzp. 201—202°). Dieses geht bei Behandlung mit Säuren nicht in ein substituirtes Benzidin über, sondern giebt beim Erwärmen mit conc. Salzsäure Nitroamidophenetol (Schmelzp. 96—97) neben regenerirtem Dinitroazophenetol. — Parazophenetol, aus Paranitrophenetol mittelst Natriumamalgam erhalten, ergab beim Nitriren durch rauchende Salpetersäure 1) Dinitrophenetol (Schmelzp. 84—85°), welches aus heissem Wasser in Nadeln krystal-

lisirt, ferner 2) ein **Trinitroazoxyphenetol** vom Schmelzp. 168°, gelbe Nadeln, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, sowie in Aether u. s. w. leicht löslich, endlich 3) ein damit isomeres, bei 187° schmelzendes, in Alkohol unlösliches **Trinitroazoxyphenetol.** O. D.

Ueber Chlorsulfonsäureäther von P. Claesson (*Journ. pr. Chem., N. F., 21, 375*). Antwort auf Dr. Behrend's Erwiderung im Journ. pr. Chem. (2) 20, 382. (Vgl. diese Berichte XII, 1204.) O. D.

Ueber Succinin von A. Funaro und L. Danesi (*Gazz. chim. X, 58*). Das schon von v. Bemmelen dargestellte Succinin $(C_3H_5.OH)C_4H_4O_4$ wird genauer untersucht und beschrieben als eine syrupartige Flüssigkeit, welche bei — 20° nicht erstarrt, im Wasserbad gummiartig eintrocknet, unelöslich in kaltem Wasser und Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol ist. Mylius.

Ueber Farbbasen aus Furfurol von Hugo Schiff (*Gazz. chim. X, 60*). Die Abhandlung enthält in grösserer Ausführlichkeit die Resultate, über welche der Verfasser bereits in diesen Berichten XI, 832, 1694 u. 1840 berichtet hat. Eine Abhandlung in *Ann. Chem. 201, 355* behandelt denselben Gegenstand.

Ueber einige Verbindungen der Myristinsäurereihe von Dr. Felix Masino (*Gazz. chim. X, 72*). Myristin, aus Muscatnusspulver gewonnen, besass nicht den von Playfair angegebenen Schmelzpunkt 31°, sondern 55°, die hieraus gewonnene **Myristinsäure** 53.4°. Aus letzterer wurde **Myristanilid** (glänzende Schüppchen, Schmelzp. 102°) und **Myristamid** (feine seideartige Nadeln v. Schmelzp. 84°) dargestellt. — **Myristinsäure** wurde im Sonnenlicht bei 100° mit Chlor behandelt und das Produkt mit alkoholischem Kali bei 160—180° zerlegt. Die neue Säure, welche durch fractionirte Fällung ihres Natronsalzes mit $BaCl_2$ möglichst gereinigt wurde, schmolz bei etwa 12° und gab mit Schwefelsäure und Zucker die Pettenkofer'sche Reaction, dürfte daher wohl die erwartete **Myristolsäure** $C_{14}H_{24}O_2$ darstellen. In ätherischer Lösung absorbirte sie die für $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ berechnete Menge Brom. Durch Abdampfen der bromirten ätherischen Lösung wurde eine in Wasser unlösliche, gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche 41.3 pCt. Brom, also die für $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ berechnete Menge enthielt. Es war daher anzunehmen, dass sich beim Verdampfen aus $C_{14}H_{24}Br_4O_2$, 2 HBr abgespalten hatten. Durch nascirenden Wasserstoff konnte aus der Säure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ die ursprünglich für die Bromirung verwendete Säure vom Schmelzpunkt 12° wiedergewonnen werden. Mylius.

Ueber Bromcitraconsäure v. Edm. Bourgoin (*Ann. chim. phys. 1880, 283*). Der Hauptsache nach enthalten in diesen *Berichten XII, 1015, 2263.*

Ueber Derivate des Terpentinöls und des Cymols von J. de Montgolfier (*Ann. chim. phys. 1880, 145*). Die Abhandlung ist eine weitere Ausführung der in *Compt. rend. 87, 840 u. 89, 102* gemachten Mittheilungen (*s. diese Berichte XII, 375 u. 2155*). Nachzutragen ist, dass sowohl Bromcymol als Bromtetramethylbenzol durch Natrium nicht in einfacher Weise zersetzt werden, vielmehr neben viel Kohle der Grundkohlenwasserstoff zurückgebildet wird. Im Gegensatz hierzu war für die Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Terpentinöls constatirt worden, dass durch die Einwirkung des Natriums auf dieselben in weit glatterer Reaction stets mindestens 2 Kohlenwasserstoffe entstehen, deren einer wasserstoffärmer, der andere wasserstoffreicher ist, als das angewendete Terpentinölderivat.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Ueber Glycosamin von Georg Ledderhose (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 139—159*). I. Zusammensetzung und allgemeine Eigenschaften. — Hummerschalen werden mit verdünnter Salzsäure extrahirt, mit Wasser abgespült und mit concentrirter Salzsäure auf dem Sandbade erhitzt. Bei beginnender Bildung einer Krystallhaut wird schnell abgekühlt und das salzsaure Glycosamin ($C_6H_{13}NO_5$, HCl) krystallinisch erhalten. Die Beschreibung und Messung der Krystalle werden S. 142 näher angegeben. Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, aus der alkoholischen Lösung durch Aether fällbar. Sie haben süssen Geschmack mit salzig-bitterem Nachgeschmack. Ihre Lösung reagirt sauer; dieselbe hat stark reducirende Eigenschaften, dreht die Polarisationsebene nach rechts, ist mit Hefe nicht gährungsfähig. Das salzsaure Glycosamin wird durch Bleiacetat und Ammoniak gefällt.

II. Verhalten gegen Alkalien. Mit Natronlauge mässig erwärmt, verändert sich die weisse Farbe durch gelb in grün bis schwarz. Sämmtlicher Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten und es tritt Karamelgeruch auf. Mit Natronlauge im geschlossenen Rohr über 100° erhitzt, bildet sich Brenzcatechin und Milchsäure. — Das Glycosamin wird durch alkoholische Kalilauge wie Traubenzucker gefällt.

III. Reduktion. Alkalische Kupferlösung wird schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen reducirt. Ebenso verhalten sich Silber- und Wismuthlösungen. Blaue Indigolösung durch Natriumcarbonat alkalisch gemacht, wird beim Sieden gelb. Die Reduktions-

kraft des salzsauren Glycosamins ist die gleiche wie die des Traubenzuckers, bezogen auf die relativen Molekulargewichte.

IV. Specifische Drehung. Die Lösung des salzsauren Glycosamins dreht die Polarisationsebene nach rechts und zwar ist die Energie der Drehung unabhängig von der Temperatur der Lösung, wird aber durch die Concentration beeinflusst. Bei einer Concentration von 10—16.5 pCt. ist das specifische Drehungsvermögen $\left(\begin{smallmatrix}(\alpha)\\ D\end{smallmatrix}\right)$ gleich + 69.54.

V. Fäulniss und Gährung. Eine Probe des Salzes mit faulem Fibrin in einem Kolben ein Vierteljahr eingeschlossen, ergab bei der Destillation mit Schwefelsäure flüchtige Fettsäuren: Essigsäure und Buttersäure. — Mit Hefe ist das Glycosamin nicht gährungsfähig.

VI. Verbindungen des Glycosamins. Die schwefelsauren, essigsauren, salpetersauren Salze sind krystallinisch und reagiren sauer. Mit Bleichlorid bildet das salzsaure Glycosamin ein unbeständiges Doppelsalz; mit Quecksilberjodidjodkalium entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Das freie Glycosamin, dargestellt durch Zersetzung der schwefelsauren Verbindung mit Barytwasser, krystallisirt in Nadeln. Es färbt sich auf Zusatz von Chinon intensiv rothbraun.

VII. Versuche der Substitution der NH_2-Gruppe durch OH. Das salzsaure Glycosamin wurde mit Kaliumnitrit erhitzt und ein Körper von stark reducirenden Eigenschaften erhalten, der aber mit Hefe nicht gährungsfähig, somit nicht Traubenzucker war.

C. Preusse.

Ueber Pankreas-Secret vom Menschen von Erwin Herter (*Zeitschr. physiol. Chem. IV, 160—164*). Das Secret aus einer Cyste von einer menschlichen Leiche hatte seine diastatischen, emulgirenden und Fette spaltenden, sowie Fibrin lösenden Wirkungen bewahrt, war eiweissfrei und hinterliess eine Asche von reichlichem Gehalt an phosphorsaurem Alkali. Die Summe der darin enthaltenden organischen Bestandtheile betrug 17.9, die der anorganischen 6,2 pro mille.

C. Preusse.

Notizen von E. Salkowski (*Zeitschr. physiol. Chem. IV, 133—136*).

1. Zur Kenntniss des Kreatinins. Dasselbe reagirt aschefrei nur schwach alkalisch. Die Weyl'sche Reaction mit Natronhydrat und Nitroprussidnatrium giebt nur eine vorübergehende Rothfärbung. Säuert man aber nach dem Gelbwerden mit Essigsäure an und erhitzt, so entsteht zuerst eine grüne, später eine blaue, beständige Farbe.

2. Das Verhalten des Rohrzuckers zu Silberoxyd. Setzt man der ammoniakalischen Silberlösung etwas Natronlauge hinzu, so giebt auch Rohrzucker beim Erhitzen einen Silberspiegel. Ebenso verhalten sich Mannit und die Glycoside.

3. Demonstration von präformirtem Urobilin im Harn. 100 ccm Harn werden mit 50 ccm reinen Aethers geschüttelt, der Aether verdunstet. Der Rückstand mit einigen Cubikcentimeter Alcohol absolutus aufgenommen, zeigt die Eigenschaften des Urobilins.

4. Die reducirende Substanz des Benzoësäureharns. Nach Darreichung von benzoësaurem Natron wird aus dem angesäuerten Harn mit alkoholhaltigem Aether und Essigäther eine stickstoff- und chlorhaltige Säure von reducirenden Eigenschaften gewonnen. C. Preusse.

Zur Abwehr von G. Hüfner (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 137—138*). C. Preusse.

Zur Kenntniss der Kynurensäure von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 89—92*). Wird Kynurensäure mit Bromwasser erhitzt, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein Körper der Formel $C_9H_3Br_4NO$, welcher an Alkohol oder beim Erhitzen für sich resp. mit fixen Alkalien einen Theil seines Broms abgiebt. Beim Kochen mit Alkohol entweicht Bromäthyl und Bromwasserstoff, und es hinterbleibt ein Körper von der Formel $C_9H_4Br_3NO$. Eine Verbindung derselben Zusammensetzung wird erhalten, wenn Kynurin mit Bromwasser versetzt wird. Die Kynurensäure giebt mit Salzsäure eine durch Wasser leicht zersetzbare Verbindung. C. Preusse.

Ueber das Verhalten löslicher Fermente im Thierkörper, von J. Béchamp und E. Baltus (*Compt. rend. 90, 373 und 539*). Diastase (aus gekeimter Gerste) geht, wenn ihre Lösung Hunden in das Blut eingespritzt wird, zum Theil in den Harn über; der Harn der Versuchsthiere (Hunde) wird stark links drehend und verwandelt Stärkekleister in Zucker. Die Einführung der Diastase in das Blut ruft erhebliche Störungen hervor, die zum Tode führen, wenn die Menge der eingespritzten Diastase etwa 0.35 g auf ein Kilogramm Körpergewicht des Versuchsthieres beträgt. — Die Einspritzung von Pankreatin in die Gefässe bewirkt ausnahmslos schwere Störungen und den Tod, wenn die Menge des eingeführten Pankreatins 0.15 g auf das Kilogramm Körpergewicht des Versuchsthieres erreicht. Das Pankreatin geht nur zu einem kleinen Theil in den Harn über. Baumann.

Ueber ein verdauendes Ferment, welches sich bei der Brodbereitung bildet, von Scheurer-Kestner (*Compt. rend. 90, 369*). Es wird ein Verfahren zur Bereitung eines beliebig lange haltbaren Brodes, welches 50 pCt. Fleisch bez. geräucherten Speck enthält, beschrieben. Baumann.

Ueber die Umwandlung der Stärke und des Glycogens durch diastatische Fermente, von Musculus u. v. Mehring (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 93—99*). Die kritische Besprechung einer von Seegen

in Pflüger's Archiv, Bd. XIX, veröffentlichten Arbeit über die Umwandlung des Glycogens durch Speichel und Pankreasferment charakterisirt den von Seegen gefundenen „Fermentzucker" als ein Gemenge von Dextrin und Maltose (dem Spuren von Traubenzucker anhaften) und berichtigt einige von Seegen's Angaben über die Umwandlungsprodukte der Stärke und des Glycogens. C. Preufse.

Studien über die Bildung des Fettes und das Reifen der Oliven, von Dr. Angelo Funaro (*Gazz. chim. X, 82*). Im Wesentlichen werden die Resultate von Harz, de Luca und Roussille bestätigt, dass das Fett sich in der Frucht selbst und nicht in den Blättern bildet. Im Gegensatz zu de Luca aber wird von dem nur in geringer Menge und auch noch nach Bildung des grössten Theils des Fettes vorhandenen Mannit angenommen, dass er in keiner Beziehung zur Fettbildung stehe. Mylius.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Sulfaten und ihre Anwendung bei der Untersuchung der Sulfatmasse von J. Grossmann (*Chem. News 41, 114—116*). Die Methode stützt sich auf folgende Reactionen:

$$Na_2SO_4 + (x + 1)\ BaO_2H_2 + yH_2O = 2\ NaOH + xBaO_2H_2 + BaSO_4 + yH_2O$$

und $2\ NaOH + xBaO_2H_2 + xCO_2 = 2\ NaOH + xBaCO_3 + xH_2O$.

Die neutrale Lösung des Natriumsulfats (3.55 g) wird in ein 500 ccm haltendes Messgefäss gebracht, eine überschüssige abgemessene Menge von Baryumhydrat (250 ccm einer kalt gesättigten Lösung) hinzugefügt, die Flasche bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt. 250 ccm der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit werden in einen Kolben gebracht, etwa 10 Minuten lang Kohlensäure durchgeleitet und zur Zersetzung der Bicarbonate gekocht. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Kolbens in das Messgefäss zurück, füllt bis zu 500 ccm mit Wasser auf und filtrirt. 250 ccm des Filtrats, also $\frac{1}{2}$ der ursprünglichen Menge, werden mit $\frac{1}{4}$ normaler Schwefelsäure titrirt. Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter mit 2 multiplicirt gibt den Procentgehalt an Natriumsulfat. — Da der Aetzbaryt, wie er im Handel vorkommt, häufig Baryumnitrat enthält, so ist oft eine Correctur nöthig, die sich, da man eine gemessene Menge von Aetzbaryt zusetzt, leicht ausführen lässt, nachdem man den Gehalt desselben an Baryumnitrat bestimmt hat. — Um das Volum des Niederschlags von Baryumsulfat und Bariumcarbonat zu berücksichtigen, genügt es, für die angegebenen Verhältnisse (3.55 g Na_2SO_4 und

250 ccm BaO_2H_2 Lösung) vom Endresultat 0.4 pCt. abzuziehen. — Schliesslich bleibt noch stets ein Verlust von 1.3 pCt., dessen Ursache noch nicht aufgefunden werden konnte, der aber, bei Beibehaltung der genannten Mengenverhältnisse constant zu sein scheint und deshalb mit in Rechnung gezogen werden kann. — Das Sulfat der Sodafabrikation enthält nun z. B. freie Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Kalksulfat, Chlornatrium und Natriumsulfat. Auf Zusatz von Baryumhydrat wird die Schwefelsäure, Eisen und Thonerde und ein Theil des Kalkes gefällt. Der Rest des Kalkes fällt beim Einleiten von Kohlensäure mit dem Baryumcarbonat und im Filtrat ist nun durch einen einfachen Versuch die Menge des vorhanden gewesenen Natriumsulfats zu bestimmen. WIN.

Ueber die Einwirkung des Jods auf unterschwefligsaures Natron und über die Werthbestimmung des Braunsteins und doppelt chromsauren Kalis von S. U. Pickering (*Chem. Society 1880, I, 128*). Die Bildung von Natriumhydrosulfat neben tetrathionsaurem Natron wächst mit steigender Temperatur; bei 20° C. werden 2.1 pCt. Jod verbraucht, um $NaHSO_4$ zu bilden. Letzteres entsteht durch direkte Oxydation von $Na_2S_2O_3$, nicht etwa durch eine secundäre Reaction aus $Na_2S_4O_6$. Der Grad der Verdünnung, ein Ueberschuss von Jodkalium, die Dauer der Reaction, endlich die Menge der vorhandenen Salzsäure üben keinen Einfluss aus. — Die Methode Bunsen's für die Werthbestimmung des Braunsteins wurde als zuverlässig nur dann erkannt, wenn zur Zersetzung des Braunsteins eine concentrirte Salzsäure angewendet wird, da bei Anwendung einer verdünnten Säure Verlust an Chlor, wahrscheinlich durch Rückbildung von Salzsäure eintritt. Dasselbe findet bei der Bestimmung des sauren chromsauren Kalis statt, hier aber selbst bei Anwendung concentrirter Säure. In beiden Fällen jedoch ist der Verlust nicht bedeutend, da er im ungünstigsten Falle beim MnO_2 1.7 pCt., beim $K_2Cr_2O_7$ 1.3 pCt. vom disponiblen Sauerstoff nicht überschreitet. Um diesen Verlust völlig zu vermeiden, wird empfohlen, das feingepulverte Material zu einem grossen Ueberschuss von Jodkaliumlösung zu fügen, eine geringe Menge Säure zuzusetzen und nach Abscheidung des Jods direct mit unterschwefligsaurem Natron zu titriren. Für die Analyse der Braunsteinerze ist die Methode freilich nicht anwendbar, da sie Abwesenheit von Eisenoxyd zur Voraussetzung hat. Schotten.

Chemische Untersuchung der Grosslüderer Mineralquelle bei Salzschlirf von E. Reichardt (*Arch. Pharm. XIII, 208*). 1000 Theile Wasser enthalten 21.9257 bei 100° getrocknete feste Stoffe und bei 11.5° und 0.76 M. Bar. 1627.59 ccm Kohlensäure. Die gelösten festen Stoffe sind:

Chlornatrium	15.4122	Schwefels. Strontian . .	0.0016
Chlorkalium	0.5996	Phosphorsaur. Kalk . .	0.0017
Chlorlithium	0.0032	Kohlensaur. Kalk . . .	1.6441
Chlormagnesium . . .	0.0518	- Magnesia . .	0.2135
Bromnatrium	0.1530	- Eisenoxydul .	0.0473
Natron, organisches . .	0.4933	- Manganoxydul	0.0072
Schwefels. Kalk . . .	1.6118	Kieselsäure, lösl. . . .	0.3176
- Magnesia .	1.3633	Thonerde	0.0045

Myllus.

Bestimmung der organischen Stoffe in den natürlichen Wässern v. E. Lechartier (*Ann. chim. phys. 1880, 257*). Hierüber ist bereits berichtet worden (diese Berichte XII, 2160).

Bericht über die Analyse von 4 Turiner Wässern von A. Lieben (*Gazz. chim. X, 86*).

Bericht über die Analyse von 4 Turiner Wässern von Stanislaus Cannizzaro (*Gazz. chim. X, 115*). Die beiden Abhandlungen enthalten Gutachten über die Trinkbarkeit von 4 Wässern, mit deren Untersuchung jeder der beiden Gelehrten besonders vom Stadtrath zu Turin betraut worden war. Myllus.

Ueber die physikalisch-chemische Analyse der thonigen Erden von Fausto Sestini (*Gazz. chim. X, 57*). Die Methode von Schlösing (Compt. rend. 78, 1276) wird gerühmt, jedoch empfohlen, 12 Stunden (statt 24) absetzen zu lassen und 12 mal auszuwaschen, statt 6 mal. Myllus.

Ein neuer und einfacher Apparat, um Substanzen in offenen Gefässen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu behandeln von A. Wynter Blyth (*Chem. soc. 1880, I, 140*). Das offene Gefäss wird in ein unten am Rande mit einer tiefen, kreisrunden Rinne versehenes Metallgefäss gestellt. In die mit Quecksilber oder einer andern Sperrflüssigkeit gefüllte Rinne taucht ein am Boden abgesprengter Kolben. Der Hals des Kolbens wird mit einem je nach Erfordern aufrechten oder geneigten Kühler verbunden. Schotten.

Ueber das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilber-Lösungen von F. Soxhlet (*Journ. pr. Chem. Bd. 21, 227—317*). Im Anschluss an frühere Mittheilungen über Gewichts- und massanalytische Bestimmung des Trauben-, Invert- und Milchzuckers (chem. Centr.-Bl. IX, 14 u. 15) werden noch Laktose, durch Säuren veränderter Milchzucker und Maltose in ihrem Verhalten zu alkalischer Kupferlösung, sowie alle Zuckerarten mit alkalischen Quecksilberlösungen geprüft. Die Zuckerarten sind mit Sorgfalt zum Theil nach neuen Methoden gereinigt. Zur Ermittelung des Reduktionsverhältnisses zu alkalischer Kupferlösung auf maassanalytischem Wege wird

stets durch eine Reihe von Einzelversuchen die Menge Fehling'scher Lösung festgestellt, welche die angewandte Zuckermenge gerade zu zersetzen vermag. — Um das ausgeschiedene Kupferoxydul mittelst der Wage zu bestimmen, wird es durch ein gewogenes, Asbest enthaltendes Kugelröhrchen filtrirt, in demselben durch einen Wasserstoffstrom reducirt, und wieder gewogen. Es hat sich ergeben, dass jede der untersuchten Zuckerarten ein anderes Reduktionsvermögen für alkalische Kupferlösung hat, und dass das Reduktionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker kein constantes ist, sondern dass es abhänig ist 1) von der Concentration der aufeinander wirkenden Lösungen; 2) von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers. Daher reduciren auch, wenn man beim Titriren die Zuckerlösung allmählich einfliessen lässt, die zuerst zufliessenden Cubikcentimeter stärker als die folgenden, so dass das Reduktionsvermögen während der ganzen Operation nicht constant bleibt. Die Hauptresultate der Untersuchung sind in Folgendem zusammengestellt:

Invertzucker. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 101.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 97.0 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss = 1 : 10.12 — 1 : 9.70. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reduktionsvermögen.

Traubenzucker. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 105.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 101.1 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Er hat also im Gegensatz zu den bisherigen Angaben ein grösseres Reduktionsvermögen wie der Invertzucker. Sonst verhält er sich ebenso.

Milchzucker. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 74 ccm Fehling'scher Lösung. Reduktionsverhältniss 1 : 7.40. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung hat fast keinen Einfluss auf das Reduktionsvermögen, Kupferüberschuss erhöht dasselbe aber in geringerem Masse, als bei Trauben- und Invertzucker.

Laktose. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 98 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 94 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss 1 : 9.8 — 1 : 9.4. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt das Reduktionsvermögen der Laktose in demselben Grade, wie das des Trauben- und Invertzuckers. Kupferüberschuss erhöht das Reduktionsverhältniss in etwas geringerem Masse.

Lävulose. Für diese berechnen sich nach den für Invert- und Traubenzucker erhaltenen Zahlen: 0.5 g in 1 proc. Lösung = 97.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 93.0 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss = 1 : 9.72—1 : 9.3. Verdünnung und Kupferüber-

schuss wirken wie beim Traubenzucker, das Reduktionsvermögen gleicht wahrscheinlich dem der Laktose.

Veränderter Milchzucker ist im Reduktionsvermögen dem Invertzucker gleich.

Maltose. 0.5 g in 1 proc. Lösung = 64.2 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt). 0.5 g in 1 proc. Lösung = 67.5 ccm Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser. Reduktionsverhältniss 1 : 6.09—1 : 6.41. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erhöht das Reduktionsvermögen. Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung ohne Einfluss, bei starker Verdünnung erhöht er das Reduktionsvermögen. Die Annahme, 1 Aeq. Zucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd, ist hiernach ebenso wie die Angabe, dass Invertzucker, Laktose und veränderter Milchzucker das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers besässen, unrichtig. — Zur Bestimmung des Zuckers empfiehlt sich als Methode von allgemeiner Anwendungsfähigkeit das massanalytische Verfahren in der oben erwähnten im Original genau beschriebenen Form. Mittelst derselben ist es unter kleinen Modifikationen möglich, den Zucker auch in stark gefärbter Lösung oder einen leicht reducirenden neben einem schwerer reducirenden Zucker zu bestimmen. Auch durch Gewichtsanalyse gelingt die Bestimmung des Zuckers nach der Märker'schen Methode, doch bedarf man dazu für jede Zuckerart einer besonderen Tabelle, wie solche von Allihn, Meissl und dem Verfasser des Originals ausgearbeitet sind. Bei der Untersuchung der Zuckerarten gegen alkalische Quecksilberlösungen sind die Methoden von Sachse und Knapp eingehend geprüft worden. Danach ist der von Knapp für seine Lösung angegebene Wirkungswerth nicht richtig. Die Sachse'sche Lösung hat wie die Knapp'sche den Nachtheil, dass Titrirungen mit allmählichem Zusatz von Zuckerlösung andere Resultate liefern, als wenn der Zusatz auf einmal erfolgt, wenn auch die Wirkung bei beiden nicht dieselbe ist. Die Verschiedenheit der Reduktionswirkung der beiden Lösungen gegen Traubenzucker ist auffallend, da sie fast denselben Quecksilbergehalt haben. Es lässt sich dies nur theilweise aus dem Einfluss des verschiedenen Alkaligehalts erklären. Invertzucker reducirt die Knapp'sche Lösung in demselben, die Sachse'sche in einem andern Verhältniss wie Traubenzucker. In einer kleinen Tabelle ist das Reduktionsvermögen der Fehling'schen gegenüber den beiden Quecksilberlösungen zusammengestellt. Im Allgemeinen wird der Titrirung mit Fehling'scher Lösung der Vorzug gegeben. Die Quecksilbermethoden sind aber von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, die Identität einer Zuckerart festzustellen oder zwei Zuckerarten neben einander zu bestimmen, was durch Combination der verschiedenen Methoden erreicht werden kann. WIII.

Ueber den Gebrauch des Spektroskops zur Unterscheidung der Anthracene von Benj. Nickles (*Chem. News 41, 52 u. 95*). Die Untersuchungen von Morton (*Chem. News 26, 199; 31, 35 und 45*) werden für die Praxis verwerthet, um die lästigen hochsiedenden Kohlenwasserstoffe (Chrysen u. Pyren), im Rohantracen nachzuweisen. Die Methode ist darauf gegründet, dass die gelbe Substanz, welche dem Chrysen so hartnäckig anhängt, ein Absorptionsband unmittelbar jenseit G und 2 Bänder zwischen F und G giebt. Um die Anwesenheit dieses gelben Körpers, resp. der genannten Kohlenwasserstoffe, im Anthracen festzustellen, genügt es, eine kleine Menge desselben in Benzol warm zu lösen und das Filtrat mittelst eines Taschenspektroskops zu untersuchen. Mylius.

Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide von G. Kerner (*Arch. Pharm. XIII, 186*). Die schon im Jahre 1862 (*Zeitschr. anal. Chem. I, 150*) veröffentlichte qualitative Untersuchungsmethode für Chininsulfat auf einen Gehalt an Cinchonidin wird für quantitative Bestimmungen verwendbar gemacht. Sie beruht darauf, dass Cinchonidinsulfat leichter in Wasser löslich ist, als Chininsulfat, Cinchonidin aber sich schwieriger in Ammoniak löst, als Chinin. Um den Gehalt an Cinchonidin in einem hiervon nicht über 2 pCt. enthaltenden Chininsulfat zu bestimmen (nur solche Gemenge kommen in Betracht, da für das officinelle Chininsalz ein höherer Grad der Reinheit verlangt wird), soll folgendermassen verfahren werden: Man schüttelt zur Herstellung einer Normalchininlösung 5 g völlig reines Chininsulfat mit Wasser und filtrirt nach 12—18 Stunden. 10 ccm des Filtrats werden aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Bürette mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0.92 Vol. Gew. versetzt und geschüttelt, bis der anfänglich gebildete Niederschlag fast gelöst ist. Hierauf wird allmählich mit dem Ammonzusatz fortgefahren, bis die Flüssigkeit vollständig klar ist. Es werden im Ganzen etwa 6 ccm Ammonflüssigkeit verbraucht werden. Das auf den Grad seiner Reinheit zu untersuchende Chininsulfat wird ebenfalls 12 Stunden mit 10 Th. kalten Wassers digerirt und vom Filtrat 10 ccm mit derselben Ammoniakflüssigkeit wie vorher behandelt. Bei Cinchonidingehalt wird jetzt eine grössere Menge Ammoniak bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit verbraucht und zwar ist für je 0.288 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0.92 Vol. Gew. 1 mg Cinchonidinsulfat, für die angewendete Menge Chininsulfat demnach 0.1 pCt. in Rechnung zu bringen. Mylius.

Ueber die Anwesenheit der Samen von Lychnis Githago (Kornrade) im Getreidemehl von A. Petermann (*Ann. chim. phys. 1880, 243*). 500 g Mehl werden mit 1 l Spiritus heiss ausgezogen, das Filtrat mit absolutem Alkohol gefällt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Letzteres wird bei 100° getrocknet und mit kaltem

Wasser ausgezogen. Der Auszug abermals mit absolutem Alkohol gefällt, liefert, wenn Samen von Lychnis Githago mit dem Getreide vermahlen worden waren, einen Niederschlag von den Eigenschaften des Saponins: Starkes Schäumen der wässrigen Lösung, brennender Geschmack, reducirende Wirkung auf Silbernitrat, reducirende Wirkung auf Fehling's Lösung erst nach der Spaltung mit Salzsäure, Fällbarkeit durch Bleiacetat, nicht aber durch Tannin. Mylius.

220. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Alexander Maria y Garcia in Aquilas. Entsilbern von Blei. (Engl. P. 708 v. 21. Febr. 1879.) Durch Einblasen von Luft unter Druck wird das geschmolzene Blei von Antimon, Eisen und andere Unreinigkeiten befreit. Die Luft wird durch eine bis nahezu auf den Boden der Pfanne reichende Röhre eingeführt. Der entstehende Schaum enthält neben Bleioxyd wesentlich Eisen- und Antimonoxyd. Nach Entfernung desselben wird das Blei durch Zink entsilbert. Die Blei-, Zink-, Silberlegirung wird ebenfalls der Wirkung des Luftgebläses ausgesetzt. Ebenso das rückständige, zinkhaltige Blei. Die zuerst erhaltenen Oxyde werden mit Holzessig behandelt. Die von dem Antimonoxyd getrennte Lösung wird auf Bleiacetat verarbeitet. Die silberreichen Oxyde werden durch Essig in Silber-, Zink- und Bleiacetat geschieden. Es wird also die Cupellation vermieden. Die zuletzt erhaltenen Blei- und Zinkoxyde werden ebenfalls in Essig gelöst, wobei noch ein wenig Silber gewonnen wird. Aus den Acetaten wird durch Krystallisation Bleizucker gewonnen; aus der Mutterlauge wird durch Soda Zinkcarbonat gefällt, so dass Natriumacetat als Nebenprodukt erhalten wird.

Juan Francisco Nepomuceno Macay in Charapoto, Ecuador. Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Eisenoxyd und Kupferchlorid. (D. P. 9565 v. 20. Nov. 1879.) Eine Lösung von Eisenchlorid wird mit Kupferoxychlorid unter Luftzutritt zum Sieden gebracht. Das Eisenchlorid kann durch Eisensulfat und Chlornatrium ersetzt werden.

K. und Th. Möller in Kupferhammer bei Brackwede. Verfahren der Reinigung von Fabrikwässern, welche suspendirte Stoffe enthalten. (D. P. 9276 v. 11. Oct. 1879; Zusatz zu D. P. 7014 v. 20. Aug. 1878.) In das mit Aetzkalk behandelte Abfallwasser soll nicht, wie früher, Kohlensäure eingeleitet werden; sondern man lässt es ein Gradirwerk oder eine schwach geneigte Fläche passiren, so dass der Kalk durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure gefällt wird. Ferner wird beansprucht, nach der Reini-

gung der Abgangswässer mit Kalk noch Baryt zuzusetzen und aus dem Niederschlag durch Glühen den Aetzbaryt wiederzugewinnen.

Actiengesellschaft Croix in Croix. Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der kohlensauren Alkalien vermittelst Trimethylamin. (Zusatz zu D. P. 5786 v. 6. Oct. 1878; D. P. 9376 v. 9. Sept. 1879.) Es wird die Anwendung der im Trimethylamin des Handels neben dem Trimethylamin noch vorkommenden Amine (Mono- und Dimethylamin, Monopropylamin und Monoisobutylamin) beansprucht.

Otto S. Hellwig in Brocklyn. Neuerungen an Oefen zum Verbrennen von Abfällen. (D. P. 8810 v. 17. Juli 1879.) In dem Feuerungsraum ist eine gusseiserne Platte oder ein gusseisernes Rohr eingebaut, welches, weissglühend werdend, die Feuergase nachträglich erhitzt und etwa unverbrannt entweichende Gase zur Verbrennung bringt.

Felix de Lalande in Paris. Verfahren zur Herstellung grüner Farbstoffe durch Behandlung der Sulfoderivate des Dibenzylanilins, Dibenzyltoluidins und Benzyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln. (D. P. 9569 v. 25. Juli 1879.) Je nach der Stärke der Schwefelsäure werden durch Einwirkung derselben auf die oben genannten Stoffe entweder unlösliche oder lösliche Sulfoderivate erzeugt. Jene erhält man z. B. durch Erwärmung von 10 Thl. Dibenzylanilin mit 30 bis 40 Thl. Schwefelsäure von 1.834 Vol. Gew. auf 150 bis 170°. Lösliche Sulfosäuren erhält man, wenn man etwa das 4fache Gewicht an rauchender Schwefelsäure bei 160° einwirken lässt. Man löst die Sulfosäuren in Aetzkalk oder Natron und oxydirt mit Kaliumbichromat und Essigsäure. Die Reaction beginnt in der Kälte und wird bei 100° beendigt. Der Farbstoff wird durch Aussalzen gefällt, mit 2 bis 3 Th. Natriumacetat gemischt und getrocknet. Die Flüssigkeit, welche die löslichen Sulfosäuren enthält, wird neutralisirt. Dann werden Sulfate und Farbstoff mittelst Chlorbarium ausgefällt. Aus dem Niederschlag wird letzterer mit kochender Sodalösung extrahirt. Die Farbstoffe sind in Wasser lösliche Säuren, deren alkalische Salze wenig gefärbt sind. Man färbt zuerst in alkalischem Bade und vollendet die Operation in saurem Bade. Die Farbstoffe sind grün und zeigen auch blaue Nuancen.

Nächste Sitzung: Montag, 26. April 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Gohnde's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 26. April 1880.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. Giacomo Ciamician aus Wien.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest darauf das folgende Schreiben:

Anzeige.

Infolge des in Baden-Baden gefassten Beschlusses soll die 53ste Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte vom 18. bis 24. September 1880 in Danzig tagen.

Indem der Unterzeichnete im Namen der Geschäftsführung zur Betheiligung an derselben einladet, bemerkt derselbe, dass die bis Ende Juni angemeldeten Vortrags-Themata in den später auszugebenden allgemeinen Einladungs-Programmen besonders aufgeführt werden.

Danzig, April 1880.

Der einführende Vorstand der Section für Chemie

Stadtrath Helm.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Emil Labhardt, Zürich;
Otto Güssefeld, Hamburg;
Dr. Eugen Lellmann, Göttingen;
Dr. Georg Klien, Königsberg i. Pr.;
H. Slaughen, Lüttich;
G. Rehs, Königsberg i. Pr.;
Dr. Adolf Zeeden, Berlin;
Director August Slawik Brüx in Böhmen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. H. Weiske, Docent a. d. Kgl. Akademie, Proskau in Schl. (durch S. Friedländer und M. Schmoeger);

Walter Stanley Armitage, Charles Robert Bunn Dela Salle, } v. Fellenberg'sches Institut, Hofwyl bei Bern (durch L. Thorne und M. Nencki);

Alf. Fischesser, Dornach bei Mühlhausen im Elsass (durch G. v. Bechi und E. Nölting);

Dr. Carl Mensching, Josef v. Arx, Eugen Reif, O. Gastell, Place Grenus, } Univ.-Laborat. Genf, (durch P. Tönnies und C. Graebe);

Carl Lintner, Assistent, Erlangen, Chem. Univ.-Laborat. (durch J. Volhard und F. Klein);

P. Ebert, Gr. Klausstr. 17, H. Biedermann, Premier-Lieutenant a. D., Wucherer-strasse 4, } Halle a. S., (durch E. Schmidt und E. Herbst);

Jacobson, stud. chem., Berlin W., Matthäikirchstr. 6 (durch C. Liebermann und O. Hörmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Polytechnisches Notizblatt, 1880, No. 7 u. 8, sowie Allgemeines Sachregister über die Jahrgänge XXI—XXX desselben Journals. Frankfurt a. M. 1880. Vom Herausgeber Hrn. Prof. Dr. Böttger.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Mittheilungen.

221. Otto Klein: Ueber die Verbindungen organischer Basen mit den Quecksilberhaloidsalzen.

[Mittheilung von W. Staedel aus dem Chem. Hauptlaborator. in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die schon früher [1]) veröffentlichten Untersuchungen stellte Hr. Otto Klein noch folgende Verbindungen dar:

[1]) Diese Berichte XI, 748, 1741.

1) Anilin und Quecksilberbromid, $HgBr_2 + 2C_6H_7N$, beim Erhitzen beider Verbindungen mit einander auf 100—120° oder auch bis zum Siedepunkte des Anilins entstehend, bildet aus Alkohol krystallisirt sternförmig gruppirte, lange, weisse Nadeln; Schmelzp. 110 bis 112°; wird von siedendem Wasser zersetzt, doch sind die Zersetzungsprodukte noch nicht untersucht.

2) Anilin und Quecksilberjodid, $HgJ_2 + 2C_6H_7N$, analog der vorigen Verbindung zu erhalten und aus anilinhaltigem Alkohol umkrystallisirt, dieser im Aussehen sehr ähnlich, schmilzt bei 60°, färbt sich im Lichte roth und zersetzt sich beim Uebergiessen mit reinem Alkohol unter Abscheidung von Quecksilberjodid [1]).

3) p-Toluidin und Quecksilberbromid, $HgBr_2 + 2C_7H_9N$, lange Blätter, in Aether und Alkohol leicht löslich, daraus krystallisirbar, Schmelzp. 120—121°; scheint von heissem Wasser zersetzt zu werden.

4) p-Toluidin und Quecksilberjodid, $HgJ_2 + 2C_7H_9N$, der entsprechenden Anilinverbindung sehr ähnlich; Schmelzp. 81°.

5) o-Toluidin und Quecksilberbromid, $HgBr_2 + 2C_7H_9N$, entstand beim Auflösen von Quecksilberbromid in o-Toluidin, welches höchstens bis auf 120° erhitzt werden durfte (weil bei stärkerem Erhitzen die ganze Masse intensiv roth wurde), und Eingiessen der Lösung in heissen Alkohol. Dabei schied sich sofort ein weisser, nadelförmig krystallinischer Niederschlag aus, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat lieferte nach dem Erkalten blättrige Krystalle obiger Verbindung. Dieselben schmelzen bei 103—104°, wenn man rasch auf diese Temperatur erhitzt; anderen Falls kann man schon bei 60° eine Zersetzung wahrnehmen. Der nadelförmig, krystallinische Niederschlag ist in siedendem Alkohol völlig unlöslich und schmilzt nicht.

6) o-Toluidin und Quecksilberjodid, $HgJ_2 + 2C_7H_9N$. Auch bei Darstellung dieser Verbindung durfte nicht über 100° erhitzt werden, weil sonst ein rother Farbstoff entstand. Die Substanz ist der entsprechenden Anilinverbindung sehr ähnlich; sie schmilzt nicht, sondern giebt schon bei 40—50° o-Toluidin ab. Aus Alkohol, welcher ca. 40 pCt. o-Toluidin enthält lässt sie sich umkrystallisiren. Es wurde ferner noch das Verhalten mehrerer Basen gegen Quecksilberhaloidsalze untersucht; die erhaltenen Verbindungen sind jedoch theils noch nicht rein erhalten, theils noch nicht analysirt worden.

Tübingen, März 1880.

[1]) Diese Verbindung ist identisch mit einer von H. Vohl (Jahresber. f. 1871, 705) beschriebenen Substanz.

222. W. Staedel und E. Sauer: Ueber Dioxybenzophenon.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen über nitrirte Benzophenone haben wir auch das bei 148—149° schmelzende Dinitrobenzophenon reducirt, dabei das von Chancel und Laurent zuerst beschriebene, später von Staedel und H. Prätorius näher untersuchte Flavin erhalten und aus diesem mit Hülfe von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure ein dem früher beschriebenen [1]) isomeres Dioxybenzophenon, welches wir als β-Verbindung bezeichnen wollen, erhalten. Das β-Dioxybenzophenon, $C_{13}H_{10}O_3$, ist in Wasser viel leichter löslich als die α-Verbindung und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln; Schmelzp. 161 bis 162°. Der Dibenzoyläther, $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$, aus β-Dioxybenzophenon und Benzoylchlorid beim starken Erhitzen, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen und schmilzt bei 101—102°. Der Diacetäther, $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$, bei gelindem Erwärmen von β-Dioxybenzophenon mit Acetylchlorid entstehend, krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in Blättchen; Schmelzp. 89—90°. Erhitzt man β-Dioxybenzophenon mit schmelzendem Kalihydrat so zersetzt es sich leicht in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

Tübingen, März 1880.

---

223. W. Staedel u. Fr. Kleinschmidt: Ueber Isoindol.

(Mittheilung aus dem chem. Hauptlaborat. in Tübingen.)

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ergänzung früherer Mittheilungen [2]) diene Folgendes: Reines Acetophenon schmilzt nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben, bei 16°, sondern bei 20,5°. Der früheren Beschreibung der Darstellung des Chloracetylbenzols ist nichts beizufügen. Die seiner Zeit beschriebenen, bei Einwirkung ätherischer Lösung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol in der Kälte erhaltenen Chloride lassen sich mit Leichtigkeit durch Krystallisation aus Benzol trennen, wobei man das reine Chlorid in Nadeln, Schmp. 117°, das andere aber in prachtvollen, wohlausgebildeten Krystallen, Schmp. 154°, erhält. Isoindol lässt sich weit leichter als aus Chloracetylbenzol aus der entsprechenden Bromverbindung darstellen. Auch aus dem Acetat des Benzoylcarbinols bildet sich beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak Isoindol. Zur

---

[1]) Diese Berichte XI, 746; 1747.

[2]) Diese Berichte IX, 563; 798; 1758; X, 1880; 1882; XI, 1744.

Darstellung von Bromacetylbenzol, $C_6H_5-CO-CH_2Br$, kann man sich der Vorschrift von Hunnius[2]) bedienen, wird jedoch mit Vortheil noch einige Vorsichtsmassregeln beobachten, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Lässt man Brom in eine Lösung von (natürlich absolut trockenem) Acetophenon in Schwefelkohlenstoff einträufeln, so färbt sich die Masse stets etwas grün, aber die Farbe wird bald nahezu schwarz, wenn man nicht dafür sorgt, dass die sich bildende Bromwasserstoffsäure möglichst rasch entfernt wird. Wir haben es probat gefunden, während des Einfliessens vom Brom einen raschen Strom gut getrockneter Kohlensäure durch die Lösung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff gehen zu lassen, so dass mit dem entweichenden Bromwasserstoffgase eine reichliche Menge Schwefelkohlenstoff übergerissen wird. Da das Brom beim Eintritt in die Lösung sofort reagirt, ist der überdestillirende Schwefelkohlenstoff kaum gefärbt. Ist alles Brom eingeflossen, so erwärmt man die Reaktionsmasse im Wasserbad, bis aller Schwefelkohlenstoff verjagt ist und leitet dann noch so lange Kohlensäure durch die sofort wieder abgekühlte Masse, bis nur noch wenig Bromwasserstoff daraus entweicht. Hierauf wird die nunmehr nur wenig gefärbte Masse nahezu vollständig zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarren, die nur abgepresst zu werden braucht, um sofort reines Bromacetylbenzol zu liefern. Aus Aether krystallisirt die Verbindung sehr leicht in prachtvollen, grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 50°.

Um aus Bromacetophenon Isoindol darzustellen, hat man ersteres nur mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Das Isoindol scheidet sich dann in prachtvollen, dunkelrothen Krystallen aus. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Berechnung. Zur Feststellung der Molekulargrösse des Isoindols haben wir die Dampfdichte nach der Victor Meyer'schen Luftverdrängungsmethode bestimmen wollen. Die erhaltenen Resultate lagen zwischen 6.1 und 6.5, während die Formeln C_8H_7N 4.05 und $C_{16}H_{14}N_2$ 8.10 verlangen. Wir beobachteten jedoch stets, dass die Temperatur zur raschen Vergasung des Isoindols nicht ausreichte, obgleich wir bis auf 500° erhitzten, und dass stets ein wenig Isoindol in die Röhre heraufsublimirt war, weshalb unsere Resulate zu hoch ausfallen mussten. Höher als ca. 500° durften wir nicht erhitzen, weil sonst das Isoindol unter Abscheidung von Kohle verflüchtigt wurde. Wenn auch diese Resultate nicht genau sind, so können wir doch wohl annehmen, dass die Molekularformel des Isoindols C_8H_7N und nicht $C_{16}H_{14}N_2$ ist, insofern nämlich die uns bekannten Fehlerquellen unserer Versuche uns die Dampfdichte zu hoch ergeben mussten.

---

[1]) Diese Berichte X, 2006.

Die früheren Beobachtungen über die Krystallisation des Isoindols haben wir sorgfältig verfolgt und haben uns von Neuem überzeugt, dass die verschiedenen Färbungen nicht auf Unreinigkeiten der Präparate beruhen. Wir sind jetzt im Besitz einer Sammlung von 19 verschieden gefärbten Proben von Isoindol, vom tief roth bis zum dunkelsten Blau, die sämmtlich rein sind und alle den gleichen Schmelzpunkt haben (194—195°). In einer in Bälde erscheinenden ausführlichen Abhandlung werden wir unsere Beobachtungen hierüber eingehender beschreiben.

Tübingen, März 1880.

---

224. W. Staedel und G. Damm: Ueber Bromnitro- und Bromamidoanisole [1]).

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Monobrom-p-nitroanisol, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\Br\end{cases}$, aus dem Kaliumsalz des Monobrom-p-nitrophenols (Schmp. 102° Brunk) durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in weissen Nadeln; Schmp. 106°. Geht beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure über in das Chlorhydrat von

Monobrom-p-anisidin, $C_2H_3\begin{cases}OCH_3\\NH_2\\Br\end{cases}$; die Base wird aus dem Chlorhydrat durch Kali frei gemacht, aus der Flüssigkeit durch Benzol ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten des Benzols als ein bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Aufbewahren geht es in eine schwarze Masse über. Löst man die Base in Weingeist und setzt Säuren hinzu, so fallen die Salze krystallinisch nieder. Chlorhydrat, $C_7H_8BrNO.HCl$, weisse Blättchen. Sulfat, $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$, weisse Blättchen. Oxalat, $(C_7H_8BrNO)_2.H_2C_2O_4$, weisse Blättchen.

Dibrom-p-anisidin, $C_4H_2\begin{cases}OCH_3\\NH_2\\Br\\Br\end{cases}$, aus Dibrom-p-nitroanisol (Schmp. 126—127°, Körner) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure als Chlorhydrat erhalten und aus diesem wie die Monobrom-

[1]) Fortsetzung der Mittheilung: diese Berichte XI, 1749.

verbindung gewonnen, bildet eine feste, weisse Masse; in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Chlorhydrat, $C_7H_7Br_2NO.HCl$, und Sulfat, $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$, bilden weisse Nadeln; Oxalat, $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2C_2O_4$, flache, glänzend weisse Nadeln.

Tübingen, März 1880.

---

225. W. Staedel: Dampftensionen halogensubstituirter Aethane.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich auf einige Regelmässigkeiten hingewiesen, welche die Siedepunkte der gechlorten Aethane aufweisen. Der Gegenstand schien einer eingehenden Untersuchung werth und ich veranlasste daher Hrn. E. Hahn aus St. Petersburg die Dampftensionen der gechlorten Aethane bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Angeregt durch mannigfache Rathschläge des Hrn. Lothar Meyer hat Hr. E. Hahn noch einige andere hierauf bezügliche Fragen in den Bereich seiner Untersuchung gezogen und seine gesammten Resultate in einer besonderen Schrift[2]) zusammengestellt. Aus dieser Abhandlung sei es gestattet, die auf die Siedepunktsregelmässigkeiten direkt bezüglichen Resultate hier kurz anzuführen.

Zunächst war es die Absicht zu constatiren, ob die früher besprochenen Regelmässigkeiten der Siedepunkte bei anderen Drucken als den mittleren Atmosphärendruck deutlicher hervorträten oder nicht. Es wurden deshalb die Siedepunkte sämmtlicher gechlorten Aethane (mit Ausnahme des Aethylchlorids, für welches hinreichend genaue Angaben von Regnault vorliegen) bei Drucken von ca. 400 bis 1060 mm Quecksilber bestimmt (beim Hexachlorkohlenstoff konnte man nur bis zu einem Druck von 765 mm heruntergehen)[3]). Es

---

[1]) Diese Berichte XI, 746.

[2]) Ueber Siedepunktsregelmässigkeiten bei den gechlorten Aethanen. Inauguraldissertation. Tübingen 1879.

[3]) Der zu diesen Versuchen verwendete Druckregulator ist ausführlich beschrieben und abgebildet in den Ann. Chem. Pharm. 195, S. 218. Seit dieser Veröffentlichung sind Beschreibungen von Druckregulatoren von Fr. Brown (Philos. Magaz. [5] VII, 411) und von E. Obach (Zeitschr. f. angewandte Elektricitätslehre, von Ph. Carl 1880, S. 69) erschienen, welche sich auf unsere Veröffentlichung beziehen und aus denen hervorgeht, dass genannte Autoren unserem Apparate eine geringere Leistungsfähigkeit, bezw. nicht die Genauigkeit zutrauen, als sie für manche Versuche erwünscht ist. Dem gegenüber kann versichert werden, dass es nicht schwer ist, in unserem Apparat den Druck auf 2, ja auf 1 mm genau einzustellen, was doch wohl bei Siedepunktbestimmungen hinreichend sein dürfte. Für die neuesten Bestimmungen ist der Apparat in grösseren Dimensionen und für Druckschwankungen von 100 bis 1400 mm brauchbar hergestellt worden. Das als Ventil

stellte sich dabei in der That heraus, dass bei höherem Drucke die Regelmässigkeiten schärfer hervortreten, und es erscheint wahrscheinlich, dass man bei Feststellung der Siedepunkte bei noch höherem Druck höchst einfache Beziehungen unter denselben wird constatiren können, welche wohl am klarsten hervortreten würden unter den absoluten Siedepunkten. So lange jedoch die Bestimmung der absoluten Siedepunkte durch Beobachtung mit solchen Schwierigkeiten verbunden ist, wie es thatsächlich noch der Fall ist, und so lange sich die absoluten Siedepunkte oder kritischen Temperaturen nicht aus dem Verlaufe der Tensionscurven bestimmen oder aus deren Gleichungen berechnen lassen, wird man sich auf die Betrachtung der Veränderungen der Tension mit der Temperatur beschränken müssen. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Zunahme der Tension mit steigender Temperatur bei den gechlorten Aethanen nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch von der Constitution der Verbindungen abhängig ist. Zur Steigerung der Tension der symmetrisch constituirten um eine bestimmte Grösse ist eine grössere Temperaturerhöhung erforderlich, als für die unsymmetrischen Isomeren.

Nimmt man den Durchschnitt der Tensionszuwüchse für 1° C. zwischen den Drucken von ca. 400 bis 1060 mm, so erhält man folgende Zahlen:

Aethylchlorid . .	26.20 mm		
Aethylidenchlorid .	23.56 -	Aethylenchlorid . .	21.74 -
Trichloräthan-α . .	21.60 -	Trichloräthan-β . .	20.16 -
Tetrachloräthan-α .	18.91 -	Tetrachloräthan-β .	18.78 -
Pentachloräthan . .	17.87 - .		

Man sieht, dass mit steigender Schwerflüchtigkeit der betreffenden Flüssigkeiten diese Werthe im Allgemeinen abnehmen und das würde dem allgemeinen Verlaufe von Tensionscurven entsprechen, dass diese Werthe jedoch nicht allein von den Temperaturen, bei welchen sie genommen sind, abhängig, sondern dass sie spezifisch für die betreffenden Substanzen sind, insofern z. B. Trichloräthan-α mit dem Sdp. 74° die Zahl 21.60 aufweist, während Athylenchlorid mit dem Sdp. 84° uns 21.74 ergiebt. Von erhöhtem Interesse werden uns solche Zahlen, wenn wir Chlorverbindungen mit Bromverbindungen vergleichen. Das Beobachtungsmaterial, welches bis jetzt vorliegt, ist noch zu klein, um sichere Schlüsse zuzulassen, doch zeigte sich bei

---

dienende Rohr ist nun 1.2 m lang und nicht um sein Ende, sondern um die Mitte drehbar. Um diese Röhre in jeder beliebigen Stellung festzuhalten wird jetzt ein vom Mechaniker Albrecht jun. in Tübingen (in dessen mechanischer Werkstätte der ganze Apparat angefertigt wurde) construirte Hemmungsvorrichtung benutzt. Ausserdem wird die Verbindung des Manometers, Siedegefässes u. s. w. mit dem Ventilrohr durch einen starken Metallhahn mit Ringbohrung, der zugleich als Träger für das Ventilrohr dient, vermittelt.

allen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Substanzen, dass diese Tensionszuwüchse für 1° C. innerhalb des Druckintervalls 400 bis 1060 mm dann stets gleich sind, wenn man eine Bromverbindung mit einer solchen Chlorverbindung vergleicht, welche statt eines Bromatomes zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Chloratome und im Uebrigen die gleichen Bestandtheile enthält, wie die Bromverbindung, z. B. wenn man Aethylbromid mit Aethylidenchlorid, Aethylenchlorobromid mit Trichloräthan-β, Aethylidenchlorobromid mit Trichloräthan-α vergleicht. In wie weit sich diese Regel bestätigen lässt und ob und wie diese Verhältnisse mit den Dichtigkeiten der betreffenden Flüssigkeiten bei den Siedepunkten zusammenhängen, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Tübingen, März 1880.

---

226. W. Staedel und O. Siepermann: Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich aus Chloracetylbenzol bei Einwirkung ätherischen Ammoniaks in der Kälte ein Gemisch der isomeren Chloride, $C_{16}H_{13}ClO_2$, gewinnen lässt, veranlasste auch die Darstellung entsprechender Bromide aus Bromacetylbenzol zu versuchen. Statt der erwarteten Bromide entstand jedoch bei Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetyl in der Kälte stets Isoindol. Wenn die früher aufgestellten Formeln der Chloride, $C_{16}H_{13}ClO_2$, richtig sind, so ist deren Bildung ein Fall einfachster Synthese, welche dadurch zu Stande kommt, dass ein Molekül Chloracetylbenzol mit seinem Chloratom in den Benzolkern eines anderen Moleküls eingreift, in Folge dessen sich Salzsäure abspaltet. Es war nun die Frage, ob die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion eintritt, davon abhängig ist, dass das Chloratom in dieser Bindung besonders leicht in den Benzolkern anderer Moleküle eingreift, oder ob ein Wasserstoffatom des Benzolkerns im Chloracetylbenzol besonders leicht sich eliminiren lässt. Nach vielfachen Analogien lag die erstere Auffassung am nächsten und es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob es nicht gelänge, den halogenfreien Rest des Chloracetylbenzols anderen Moleküle derart einzuverleiben, dass er an den Benzolkern dieser letzteren befestigt würde. Dass zu dem ersten darauf zielenden Versuche Dimethylanilin verwendet wurde, hatte seinen Grund in dreierlei Erwägungen. Zunächst wissen wir, dass diese Verbindung besonders geeignet ist zu solchen synthetischen Versuchen. Die Beobachtungen

Döbner's über die Bildung von Malachitgrün, diejenigen von Michler über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd oder Benzoylchlorid auf Dimethylanilin, und andere mehr gehören hierher. Sodann liess sich annehmen, dass das Dimethylanilin als Base schon deshalb sicherer wirken würde, weil es im Stande wäre die bei der Reaktion entstehende Salzsäure zu binden und endlich schien es von besonderem Interesse, zu erfahren, in wie weit die basische Natur des Dimethylanilins dadurch verändert wird, dass in sein Molekül ein sauerstoffhaltiger Rest eintritt. Es schien besonders interessant, die möglicher Weise entstehenden basischen Verbindungen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten mit den natürlichen Alkaloiden zu vergleichen, liegt ja doch Vieles vor, was die Annahme möglich macht, in vielen Alkaloiden sei der Sauerstoff, wenigstens theilweise in derselben Form gebunden wie in den Ketonen [1]). So konnte man hoffen auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, aus deren chemischem Verhalten man einen Rückschluss auf die bis heute noch ganz unbekannte Struktur der sauerstoffhaltigen Alkaloide machen könne.

Zur Ausführung solcher Synthesen wurde nicht Chloracetylbenzol, sondern Bromacetylbenzol verwandt, welches glatter und leichter wirkt.

Bringt man Bromacetylbenzol mit reinem Dimethylanilin im Verhältniss 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren zusammen, so löst sich zunächst unter bedeutender Abkühlung ersteres im Dimethylanilin auf; es entsteht eine farblose Lösung. Nach einiger Zeit beginnt von selbst, rascher beim ganz gelinden Erwärmen eine Reaktion, die sich durch bedeutende Wärmeentwicklung verräth, nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem schwach gelblichen Krystallbrei. Lässt man nun erkalten und kocht dann mit Alkohol, so löst sich fast alles auf; zurück bleibt nur eine kleine Menge nadelförmiger Kryställchen, welche in sehr viel kochenden Weingeist gelöst werden können. Aus der zuerst bereiteten, alkoholischen Lösung krystallisiren sehr rasch, zum grössten Theil schon beim Erkalten, schöne, grosse gelbe, prismatische Krystalle aus. Die Mutterlauge von diesen Krystallen liefert beim Eindampfen noch weitere Mengen derselben, schliesslich aber farblose, grosse Krystalle von ganz anderem Habitus als die ersten. Die zuerst erhaltenen Krystalle sind bromfrei, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Salzsäure und basisch, die letzteren dagegen sind brombaltig, in Wasser sehr leicht löslich und offenbar das Bromhydrat einer andern Base. Wir haben zunächst die Untersuchung der ersten Base ins Auge gefasst und lassen einige Angaben hierüber folgen.

---

[1]) Man vergl. hierzu noch die neueste Mittheilung von W. Königs; diese Berichte XIII, 286.

Die neue Base ist nach der Formel $C_{16}H_{17}NO$ zusammengesetzt und liesse sich ihre Bildung nach folgender Gleichung verstehen:

$$\underbrace{C_8H_7OBr}_{\text{Bromacetylbenzol}} + \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Dimethylanilin}} = \underbrace{C_{16}H_{17}NO}_{\text{Neue Base}} + HBr.$$

Die Base ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Toluol leichter löslich. Sie schmilzt, anscheinend unter theilweiser Zersetzung bei 120°. Salzsäure löst sie mit Leichtigkeit auf, ebenso verdünnte Schwefelsäure; aus diesen Lösungen wird auf Zusatz von viel Wasser wieder ein Theil der Base ausgefällt. Ein Lösung der Base in Salzsäure trocknet im Exsiccator neben Aetzkali zu einer weichen, amorphen Masse ein, welche mit Wasser sofort wieder krystallinische Abscheidung der freien Base gibt. Eine nicht zu saure Lösung der Base in Salzsäure gibt mit Pikrinsäure und mit Phosphormolybdänsäure gelbe, krystallinische, mit Jod in Jodkalium eine braunschwarze, mit Gerbsäure eine weisse, mit Kaliumquecksilberjodid eine braungelbe Fällung. Platinchlorid erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich, beim langsamen Abscheiden schöne, tafelförmige Krystalle des Chloroplatinates, $(C_{16}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$, bildet. Auch mit Zinnchlorür erhält man ein krystallinisches Doppelsalz, wenn man die concentrirt salzsaure Lösung der Base mit Zinnchlorürlösung vermischt und den ausfallenden, harzartigen Niederschlag mit wenig Alkohol übergiesst, wobei derselbe langsam krystallinisch wird.

Erwärmt man die Base mit Eisenchlorid, Platinchlorid oder mit ganz verdünnter Salpetersäure, so wird sie leicht oxydirt, es entstehen grüne, flockige Ausscheidungen, welche jedoch noch nicht weiter untersucht sind.

Um zu entscheiden, ob die neue Base zu den tertiären Basen gehöre, wurde dieselbe mit Jodmethyl erwärmt. Dabei ist es rathsam, die Temperatur nicht ganz auf 100° steigen zu lassen. Das Jodmethyl löst anfänglich die Base auf, bald aber bildet sich eine Verbindung und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Dieser wird am besten mit wenig Aether behandelt, wobei sich eine braunrothe Lösung bildet, welche beim Verdunsten einen braunen, krystallinischen Rückstand lässt, dessen Geruch stark an den des Bromacetylbenzols erinnert. Derselbe ist noch nicht näher untersucht. Der in Aether unlösliche Theil ist farblos und wird am besten durch Auflösen und Krystallisirenlassen aus Wasser gereinigt. So erhält man ein Jodid einer Ammoniumbase von der Formel $(C_{16}H_{17}NO)CH_3J$ (nach der Jodbestimmung) in schönen, farblosen Krystallen.

Aus diesem Jodid wurde schliesslich noch durch Silberoxyd das Jod entfernt. Es resultirte eine sehr stark alkalisch reagirende, stark

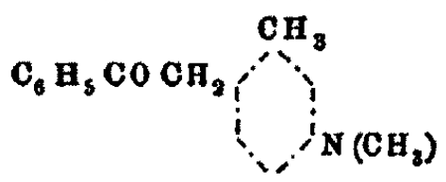
bitter schmeckende Lösung, welche beim Eindampfen und Stehenlassen im Exsiccator prachtvolle, grosse, farblose, wohlausgebildete, anscheinend quadratische Säulen oder Tafeln lieferte, welche sich jedoch als ein kohlensaures Salz einer organischen Base erwiesen. Neutralisirt man die alkalische Lösung der freien Base mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhält man die betreffenden Salze, welche beim Verdunsten der Lösungen krystallisiren. Das Chlorhydrat gibt mit Platinchlorid ein prachtvoll krystallisirendes Chloroplatinat und mit Goldchlorid ein in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Chloraurat. Eine eingehende Untersuchung dieser Verbindung ist im Gange.

Um nun zu erfahren, ob das Gelingen dieser Synthese lediglich von dem Verhalten des Dimethylanilins abhängig ist oder ob auch zunächst andere tertiäre Basen der aromatischen Reihe auf Bromacetylbenzol in ähnlichem Sinne reagiren, liessen wir Bromacetylbenzol auf dimethylirte Toluidine einwirken, konnten aber nur beim m-Toluidin eine Reaktion in ähnlichem Sinne beobachten, wie beim Dimethylanilin. Ebenso constatirten wir, dass Bromacetylbenzol sehr leicht auf Tetramethyl-m-phenylendiamin reagirt. Die entstehenden Produkte sollen näher untersucht werden.

Wenn wir die Bildung der Base aus Dimethylanilin und ihr Verhalten gegen Jodmethyl, welches sie als tertiäre Base zu erkennen giebt, berücksichtigen, so können wir wohl mit einigem Rechte für sie die folgende Formel aufstellen:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - C_6H_4 - N(CH_3)_2.$$

Beachten wir ferner, dass Bromacetylbenzol ausser auf Dimethylanilin noch auf Dimethyl-m-toluidin und Tetramethyl-m-phenylendiamin einwirkt, nicht aber auf Dimethyl-o-toluidin, so fällt uns eine Analogie auf in der Wirkung des Bromacetylbenzols auf tertiäre aromatische Basen mit derjenigen verschiedener anderer Agentien, z. B. der salpetrigen Säure, und wenn wir berücksichtigen, dass bei der Nitrosirung tertiärer, aromatischer Basen die Gruppe NO zur basischen Stickstoffgruppe in die Parastellung zu treten scheint, während sie, wie es scheint, die Metastellung gegenüber der Methylgruppe in den Toluidinen vermeidet, so erscheint es bis zu einem gewissen Grade berechtigt, auch in unserer neuen Base die Parastellung der beiden Seitenketten in dem einen Benzol anzunehmen, während für die aus Dimethyl-m-toluidin entstehende Verbindung von vornherein die folgende Strukturformel wahrscheinlich erscheint:



Tübingen, März 1880.

227. B. Reinitzer und H. Goldschmidt: Ueber die Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid und die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd.

[Auszug aus einer d. kais. Akademie der Wissenschaften am 15. April vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. W. Gintl wurden von dem Einen von uns vor längerer Zeit zu dem Zwecke eines experimentellen Nachweises einer Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der drei Chloratome des Phosphoroxychlorids Versuche angestellt, die, nachdem sie die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung gegen Metalle dargethan hatten, später von uns gemeinsam fortgesetzt wurden. Bei Annahme der Formel $Cl_2\overset{III}{P}\cdots O\cdots Cl$ konnte man erwarten, dass das an Sauerstoff gebundene Chloratom dem Molekül leichter entziehbar sei, als die beiden andern, und so Gelegenheit geboten sei zur Entstehung complicirterer Atomcomplexe. Bei Annahme der Formel $Cl_3\overset{V}{P}=O$ sind solche Bildungen unwahrscheinlich.

Einwirkung von Kalium und Natrium.

Die Alkalimetalle reagiren weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. mit Phosphoroxychlorid[1]). Kalium mit Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, reagirte bei dieser Temperatur so stürmisch, dass regelmässig eine Explosion erfolgte. Daher war eine Untersuchung der Reaktionsprodukte unmöglich.

Einwirkung von Silber.

Molekulares Silber wurde mit Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf 250° C. erhitzt, nach welcher Zeit die Masse vollkommen verändert war. Die Flüssigkeit wurde von den festen Körpern abgegossen und fraktionirt. Die ersten Fraktionen bestanden zum grössten Theile aus Phosphortrichlorid. Nach dem Abdestilliren und längerem Erhitzen auf 150° im Luftstrome blieb eine zähe Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Die Zersetzungsprodukte waren Chlornatrium, orthophosphorsaures und metaphosphorsaures Natron. Das Auftreten von PO_3H deutet darauf hin, dass in der ursprünglichen Masse Phosphorpentoxyd enthalten war. Das Verhältniss von H_3PO_4 und Cl wurde bestimmt.

---

[1]) Zu allen Versuchen wurde salzsäurefreies, rektificirtes Phosphoroxychlorid von normalem Siedepunkt genommen.

10 ccm enthielten 0.02365 g Chlor, 20 ccm wurden mit Magnesiasolution gefällt und ergaben einen Gehalt von 0.02053 g Phosphor, welcher der Orthophosphorsäure entspricht.

Chlor und Phosphor stehen im Verhältniss 1 : 2, dies spricht dafür, dass $P_2O_3Cl_4$, Pyrophosphorylchlorid, sich bei der Reaktion gebildet hatte.

Die feste Masse wurde mit Chloroform vom anhängenden Phosphoroxychlorid befreit, sodann getrocknet. Sie bestand aus Chlorsilber, orthophosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Silber, nebst etwas unangegriffenem Metall. Es hatten sich also gebildet: PCl_3, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Ag_3PO_4, $Ag_4P_2O_7$, $AgCl$.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Rohr 48 Stunden lang auf 250° erhitzt. Es fanden sich in demselben alle Produkte, wie früher, nur die Phosphate fehlten.

Auf Grund dieser Resultate stellen wir uns die Reaktion nach folgenden Gleichungen verlaufend vor:

1) $2Ag + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$.
2) $3Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl$.
3) $5Ag_2O + 2POCl_3 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$.
4) $Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$.
5) $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3 = 3P_2O_3Cl_4$.

Die Richtigkeit von Gleichung 4 erhellt daraus, dass bei längerem Erhitzen die Phosphate sich nicht mehr finden. Gleichung 5 scheint uns darum wahrscheinlich, wie später folgende Versuche zeigen werden, P_2O_5 schon bei niedrigeren Temperaturen, $P_2O_3Cl_4$ dagegen nur bei höherer. Um die Richtigkeit unserer Ansichten zu prüfen, liessen wir $POCl_3$ auf Ag_2O einwirken. Die Reaktion fand sogleich unter starker Erhitzung statt. Es bildeten sich $AgCl$, Ag_3PO_4, P_2O_5 und merkwürdiger Weise auch metallisches Silber, dessen Auftreten wir nicht zu erklären vermögen. Wir werden weiter unten einen analogen Fall beschreiben.

Einwirkung von Kupfer.

Fein vertheiltes Kupfer reagirte mit Phosphoroxychlorid bei einer Temperatur zwischen 150 und 200° C., wobei eine Schwarzfärbung eintrat. Die Flüssigkeit enthielt kein PCl_3, dagegen waren P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$ in derselben gelöst. Die schwarze Masse erwies sich als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferphosphid, entweder Cu_3P_2 oder Cu_6P_2. Phosphate hatten sich nicht gebildet. Die Reaktion dürfte nach folgenden Gleichungen verlaufen:

1) $39Cu + 10POCl_3 = 15Cu_2Cl_2 + 3Cu_3P_2 + 2P_2O_5$.
2) $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$.

Bei einem zweiten Versuche, der mit einem grossen Ueberschuss von $POCl_3$ vorgenommen wurde, verlief die Reaktion in gleicher Weise.

Einwirkung von Quecksilber.

$POCl_3$ wurde mit einem Ueberschuss von Quecksilber durch 15 Stunden auf 290° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Rohr mit weissen Nadeln erfüllt, untermischt mit einer grauen und roben amorphen Masse. Die Flüssigkeit, die darüber sich befand, bestand zum grössten Theil aus PCl_3, in ihr war $P_2O_3Cl_4$ und eine geringe Menge P_2O_5 gelöst. Die weissen Nadeln waren Quecksilberchlorür, sonst waren noch ein rothes Quecksilberphosphid und unverändertes Quecksilber vorhanden.

Ein zweites Rohr, das mit einem Ueberschuss von $POCl_3$ beschickt war, wurde längere Zeit auf 250° C. erhitzt. Ausser den oben angegebenen Verbindungen hatte sich noch Quecksilberchlorid und Quecksilberphosphat gebildet.

Einwirkung von Blei.

Blei wurde mehrere Tage mit $POCl_3$ auf 250° erhitzt, doch konnten selbst nach dieser Zeit nur Spuren einer Einwirkung beobachtet werden.

Einwirkung von Eisen.

Eisenpulver reagirt mit $POCl_3$ bei 100°, stärker noch bei 120°. Die Reaktionsprodukte waren: PCl_3, P_2O_5, $FeCl_2$, $Fe_3(PO_4)_2$.

Ihre Bildung dürfte nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1) $Fe + POCl_3 = FeO + PCl_3$;
2) $6\,FeO + 2\,POCl_3 = Fe_3(PO_4)_2 + 3\,FeCl_2$;
3) $Fe_3(PO_4)_2 + 2\,POCl_3 = 3\,FeCl_2 + 2\,P_2O_5$.

Einwirkung von Zink.

Zink reagirt mit $POCl_3$ schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° C. Es scheidet sich hierbei ein rother, amorpher Körper aus. Diese Reaktion hat schon Casselmann[1]) beobachtet, doch sind seine Angaben über ihren Verlauf beinahe vollständig falsch. Er führt an, dass sich Zinkchlorid, Zinkoxyd und Phosphor vorfinden, was mit Ausnahme des ersten Körpers unrichtig ist.

Wir fanden neben dem rothen Körper, der, wie wir gleich zeigen werden, ein Phosphoroxyd ist, Zinkchlorid und metaphosphorsaures Zink. Die rothe Substanz schieden wir anfänglich auf die die Weise ab, dass wir die darüber stehende Flüssigkeit möglichst

[1]) Ann. Chem. Pharm. 98, 218.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 27, 167, Journ. pr. Chem. 14, 18.

vollständig abgossen, den noch anhängenden Rest von $POCl_3$ mit Wasser zersetzten und dann so lange auf einem Filter mit Wasser waschen, als dasselbe eine Chlorreaktion gab. Sodann wurde zur Entfernung von beigemengtem Zink mit Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen, und der Körper im Vacuum getrocknet. Die so dargestellte Substanz stellt ein zartes, orangerothes Pulver dar, in welchem grosse Mengen von Phosphor neben Spuren von Kohlenstoff gefunden wurden. Bei Anwendung eines ganz besonders reinen Zinks gelingt es, den Körper fast kohlenstofffrei zu erhalten. In feuchtem Zustande entwickelt der Körper Phosphorwasserstoff, ebenso beim Kochen mit Kalilauge, wobei er sich schwärzt und phosphorsaures und phosphorigsaures Kali liefert. Ammoniakdampf schwärzt ihn ebenfalls. Aus Silber, Gold und Quecksilberoxydulsalzen werden durch ihn die Metalle reducirt. Im Wasserstoffstrom im Schiffchen erhitzt, entwickelt er Phosphordämpfe, während Kohle und P_2O_5 zurückbleibt. Der rothe Körper zeigt demnach alle Eigenschaften jener Verbindung, welche von Leverrier[2]) als Phosphoroxyd P_4O bezeichnet und beschrieben wurde. Er erhielt denselben durch die langsame Oxydation einer Lösung von Phosphor in PCl_3 an der Luft. Obgleich die Eigenschaften des Körpers von denen des amorphen Phosphors durchaus abweichen, auch die Analysen von Leverrier und Pelouze ziemlich gut auf die oben angeführte Formel stimmen, stellte Schrötter 1851 dennoch in einer vorläufigen Mittheilung die nicht weiter begründete Behauptung auf, dass alle bis dahin unter dem Namen von Phosphoroxyd beschriebenen Körper entweder blos amorpher Phosphor oder Gemenge desselben mit phosphoriger Säure seien. Die Annahme eines Gehaltes an phosphoriger Säure erscheint schon darum unzulässig, weil Leverrier sein Präparat vor der Analyse mit Wasser gewaschen und sodann rasch im Vacuum getrocknet hatte. Trotzdem verschwand auf die Angabe Schrötter's hin das Phosphoroxyd seit dieser Zeit aus den Lehrbüchern. Um uns über die Existenz dieser Verbindung Gewissheit zu verschaffen, stellten wir dieselbe nach der Methode von Leverrier dar, wobei wir seine Angaben über Darstellung und Eigenschaften vollkommen bestätigt fanden. Von dem aus Zink und Phosphoroxychlorid erhaltenen Körper unterschied sie sich nur durch die etwas lichtere Farbe. Eine Phosphorbestimmung ergab statt

88.57 pCt. 87.40 pCt. P.

Phosphorbestimmungen in dem aus Zink und Phosphoroxychlorid erhaltenen Körper fielen anfänglich niedriger aus, als der Formel P_4O entspricht.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
88.57 pCt.	82.4 pCt.	85.8 pCt.	86.25 pCt.

Der Mindergehalt an Phosphor erklärt sich aus dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasser, welches selbst nach längerem Trocknen im Vacuum nicht völlig zu entfernen ist.

Um von allen Fehlerquellen unabhängig zu sein, wurde eine Partie des Körpers auf folgende Weise dargestellt und analysirt. Möglichst reines Zink in dünnen Blättern wurde mit Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade mehrere Stunden auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Körper abgegossen, der letztere durch Decantation von ihr getrennt und sodann mit einer frischen Partie Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohre neuerdings erhitzt, um ihn von etwa beigemengtem Zink zu befreien. Nun wurde abermals decantirt, das anhängende Phosphoroxychlorid durch Waschen mit Chloroform entfernt, dieses sodann verdunstet, worauf der Körper mit Salzsäure und Wasser gewaschen und im Vacuum mehrere Tage getrocknet wurde. Hierauf wurde in einem Theil der Phosphorgehalt, im andern der Kohlenstoff und Wassergehalt bestimmt.

1) Phosphorbestimmung. 0.0949 g gaben 0.27604 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.07709 P.

2) Kohlenstoff- und Wasserbestimmung. 0.10685 g gaben mit $K_2Cr_2O_7$ verbrannt 0.0004 g CO_2 und 0.0088 g H_2O.

Unter Vernachlässigung des Kohlenstoffgehaltes und Berechnung des Wassers als solchen ergeben sich folgende Zahlen:

P	81.21
H_2O	8.25
O	10.53
	99.99.

Das Atomverhältniss von P : O resultirt daraus wie 4.01 : 1. Somit ist die Formel P_4O gerechtfertigt.

Aus der Bildung des P_4O durch langsame Oxydation einer Phosphorlösung glauben wir schliessen zu dürfen, dass dasselbe durch Anlagerung eines Atoms Sauerstoff an ein Molekül Phosphor P_4 entsteht. [1])

Den Verlauf der Zinkreaktion denken wir uns folgendermaassen:

1) $9\,Zn + 4\,POCl_3 = 6\,ZnCl_2 + 3\,ZnO + P_4O$;

2) $4\,ZnO + 2\,POCl_3 = Zn(PO_3)_2 + 3\,ZnCl_2$.

Die Richtigkeit von Gleichung 2 haben wir experimentell nachgewiesen. Beim Erhitzen von Zink und $POCl_3$ auf 250° C. bildet sich

---

[1]) Ueber die aus Lösungen von Phosphor in CS_2, $CHCl_3$, $C_4H_{10}O$ u. s. w. sich abscheidenden Verbindungen, sowie über diejenigen, welche sich bei der Zersetzung von P_2J_4 mit H_2O und bei der Einwirkung von PH_3 auf $POCl_3$ bilden, ebenso über die Phosphoroxyde von Gautier wird der Eine von uns demnächst berichten.

ausser den genannten Verbindungen noch PCl_3 und wahrscheinlich auch P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$.

PCl_3 durch 12 Stunden mit Zink auf 290° erhitzt, liefert nur höchst geringe Mengen eines röthlichen Körpers.

Einwirkung von Magnesium.

Magnesium reagirt mit $POCl_3$ schon bei gewöhnlichen Temperatur, energischer bei 100° und liefert PCl_3, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ und eine rothe Substanz, welche alle Reaktionen des Phosphoroxydes zeigt.

Einwirkung von Aluminium.

Aluminium giebt mit $POCl_3$ auf 100° C. erhitzt PCl_3, Al_2Cl_6, $Al_2(PO_4)_4$ und einen gelben Körper, der bis auf die Farbe mit dem Phosphoroxyd aus Zn und $POCl_3$ in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Einwirkung von Zinn.

Bei Zinn wurde vorläufig nur constatirt, dass es bei 100° einwirkt, und hierbei kein Phosphoroxyd entsteht.

Einwirkung von Phosphor.

Die Einwirkung des Phosphors auf $POCl_3$ zu untersuchen, schien uns der leichten Oxydirbarkeit dieses Elementes wegen wichtig.

Dasselbe reagirt erst nahe bei 200°, schneller bei 250°, doch auch bei dieser Temperatur nicht sehr energisch. Die Rohrwandungen bedecken sich dabei mit einem scharlachrothen Körper, wenn Phosphor im Ueberschuss angewendet ist. Derselbe wurde mit Schwefelkohlenstoff von nicht angegriffenem Phosphor befreit, getrocknet und analysirt. Er war chlorfrei und enthielt 88.91 pCt. Phosphor. Sein specifisches Gewicht wurde zu 1.48 gefunden.

Der Körper hat die Zusammensetzung des P_4O, zeigt aber nicht seine Eigenschaften. Er wird von Wasser und Alkalien nicht angegriffen, reducirt auch nicht die edlen Metalle aus ihren Salzen und nähert sich überhaupt in seinem Verhalten dem amorphen Phosphor. Es scheinen also ebenso zwei P_4O zu existiren, wie zwei P_4S. In der Flüssigkeit fanden sich PCl_3 und $P_2O_3Cl_4$ und sehr wenig P_2O_5. Die letzteren zwei Produkte dürften durch weitere Einwirkung von $POCl_3$ auf P_4O entstanden sein. Die Entstehung des P_4O wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$P_4 + POCl_3 = P_4O + PCl_3.$$

Einwirkung von Arsen.

Arsen wird von $POCl_3$ bei längerem Erhitzen auf 250° vollständig gelöst. Es bilden sich PCl_3, $AsCl_3$, P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$.

1) $As_4 + 6\,POCl_3 = As_4O_6 + 6\,PCl_3$.
2) $As_4O_6 + 4\,POCl_3 = 2\,P_2O_5 + 4\,AsCl_3$.
3) $P_2O_5 + 4\,POCl_3 = 3\,P_2O_3Cl_4$.

Die Einwirkung von As_4O_6 auf $POCl_3$ erfolgt bei 250°, wie wir experimentell nachwiesen, wirklich so, wie Gleichung 2 es verlangt. Beim Erhitzen auf 200° tritt merkwürdiger Weise eine Arsenausscheidung ein, welche wir nicht erklären können und die der Silberausscheidung bei Einwirkung von $POCl_3$ auf Ag_2O analog sein dürfte.

Schwefel reagirt mit $POCl_3$ selbst bei längerem Erhitzen auf 250° C. nicht.

Ueberblickt man das Verhalten aller Elemente, welche wir auf $POCl_3$ einwirken liessen, so erkennt man leicht, dass eine Verschiedenartigkeit der Bindung der drei Chloratome im Phosphoroxychlorid nirgends hervortritt. Wie abweichend von einander die Wirkungen der betrachteten Metalle und Metalloide auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so lässt sich doch bald erkennen, dass es sich hierbei eigentlich nur um zwei Fälle handelt.

Im häufigern Falle wird dem Phosphoroxychloridmolekül der Sauerstoff entzogen unter Bildung von Phosphortrichlorid, im seltenern treten alle drei Chloratome an das Metall unter Bildung von Phosphoroxyd.

Alle übrigen Produkte verdanken ihre Bildung secundären Processen. Die Entstehung eines Polymeren von $POCl_2$ oder noch complicirterer Verbindungen, wie sie bei Annahme der Formel $Cl_2P{-}O{-}Cl$ zu erwarten wären, konnte bei keiner Reaktion beobachtet werden. Ein direkter Beweis für die Fünfwerthigkeit des Phosphors im $POCl_3$ ist übrigens durch dieses Verhalten nicht erbracht.

Wir können nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. W. Gintl, unserem verehrten Lehrer, für den an dieser Arbeit genommenen freundlichen Antheil unsern aufrichtigen Dank zu sagen.

Prag, Laboratorium des Prof. W. Gintl, April 1880.

---

228. Fr. Meier u. J. M. Crafts: Ueber die Dampfdichte des Jods.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im September des verflossenen Jahres hat der Eine von uns Hrn. Victor Meyer seine Absicht, die Experimente über die Dichte des Chlors zu wiederholen, mitgetheilt, und Hr. Meyer gab mit grösster Bereitwilligkeit Auskunft über die Fabrikation der Porzellancylinder

und die Art und Weise, sie im Perrot'schen Ofen anzuwärmen. Diese Arbeit wurde in den Comptes rendus de l'académie des sciences vom 26. Januar veröffentlicht. Die Resultate befinden sich fast in Uebereinstimmung mit einem Theil derjenigen, welche Hr. Meyer in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft XIII, 399, 25. Febr. 1880 publicirt hat. Er findet die Dichte des „freien Chlors" bei heller Gelbgluth normal. Die Zahlen in den Comptes rendus geben eine etwas kleinere Dichte an, oder also einen Ausdehnungscoëfficient etwas stärker als der normale Werth. Wir glauben, dass diese Variationen 2—3 pCt. nicht überschreiten und, abgesehen von diesem kleinen Unterschied, sind wir in Uebereinstimmung mit Hrn. Meyer über die Dichte des Chlors, als Gas gemessen.

Eine andere Reihe von Experimenten mit dem Platinsalz hatte Hrn. Meyer dazu geführt für Chlor eine zwischen 700° (?) und 1200° fortschreitend abnehmende Dichte anzunehmen; bei 1200° ist sie nur noch $\frac{2}{3}$ der normalen Dichte und bleibt von da an bis 1570° constant. Da uns die Beobachtungen über das Chlor nicht erlaubten, in ausgesprochener Weise eine normale Dichte dieses Körpers zu constatiren, so wollten wir diejenige des Jods, welche nach Hrn. Meyer dieselben Phasen durchläuft, wie das aus Platinchlorür entwickelte Chlor (Ber. 1431, gef. 2203), studiren und nach Verständigung mit Hrn. Meyer wünschen wir unsere Experimente mitzutheilen mit allen nöthigen Details, um eine Vergleichung seiner Angaben und denjenigen, die nur zu theilweise verschiedenen Schlüssen führen, zu ermöglichen.

Beim Beginn unserer Arbeit erwarb sich dieser Gegenstand in unseren Augen ein ganz besonderes Interesse durch den Widerspruch, der zwischen der Annahme einer anormalen Dichte für das Jod und den schönen Untersuchungen, in welchen die HH. H. Sainte Claire, Deville u. Troost diese Dichte durch Vergleichung mit derjenigen der Luft bei 860 resp. 1040° [1]) bestimmt haben, vorhanden zu sein schien. Sie haben die Dichte der Joddämpfe normal gefunden und diese Substanz als Basis zur Vergleichung mit anderen Substanzen vorgeschlagen und wir wünschen später die Tragweite unserer Resultate gegenüber diesen classischen Arbeiten zu besprechen.

Die Frage, die uns beschäftigt, gewinnt viel an Interesse durch die Speculationen über Eigenschaften von Körpern, welche Hr. Meyer mit den gefundenen Resultaten, nicht als definitive Theorien, sondern vielmehr als Ideen, die dazu dienen können den Gang der Untersuchung zu leiten, in Verbindung gebracht hat.

---

[1]) Wir glauben, dass die Experimente mit Selen und Tellur bei ungefähr 1400° die einzigen sind, wo das Luftthermometer nicht gebraucht wurde, um diese Temperaturangaben zu controliren.

Von diesem Standpunkte aus wollen wir diese Theorien betrachten um zugleich zu bestimmen, welchen Werth sie als Stütze einer Reihe von Thatsachen, die wir nicht vollständig bestätigen können, haben können.

Wir haben die Experimente mit dem Platinchlorür, welche Hrn. Meyer dazu geführt haben, für das Chlor eine besondere Dissociation anzunehmen, die einem Molekulargewicht von 47.3 bei Temperaturen über 1200° entspricht, nicht wiederholt; allein die Dichte des Jods, die nach ihm eine ähnliche Aenderung erleidet, hat uns verschiedene Resultate gegeben. Es ist die Rede vom nascirenden Zustande und der brüsken Verdampfung von Körpern, welche die Differenz der Dichte des aus Platinchlorür entwickelten und des als Gas gebrauchten Chlors erklären und zugleich eine theilweise Erklärung der anormalen Dichte des Jods, wie Hr. Meyer sie findet, geben sollen.

Es scheint uns etwas bedenklich, den Ausdruck nascirend auf einen Zustand, der bei 1500° einige Minuten dauert, anzuwenden. Der übrigens ziemlich unbestimmte Begriff nascirender Zustand wurde schon zur Erklärung verschiedener, chemischer Erscheinungen benutzt, in denen man gewöhnlich einen wichtigen Einfluss, der fortdauert während der ganzen Reaktion, der Muttersubstanz zuschreiben kann; allein in diesem Fall muss man annehmen, dass das einmal gasförmige Chlor dem Einflusse des Platins entzogen ist. Wenn man gewöhnliches Chlor unterscheiden will von solchem, das aus der Verbindung mit einem edlen Metall wie Platin entstanden, so ist dies eine Ansicht, die in Wirklichkeit einige Aehnlichkeit hat mit den Theorien von Schönbein über Ozon und Antozon; allein die zwei Fälle von Chlor und Sauerstoff scheinen uns nur dann ähnlich, wenn man Umgang nimmt von der Phase, welche die Dichte des Chlors bei 700° (?) durchläuft. Ungefähr bei diesem Punkt findet Hr. Meyer das Chlor aller Quellen normal und erst in den Experimenten bei höheren Temperaturen findet er anormale Dampfdichten. Und doch muss das Chlor, um auf 1200° zu kommen, bei 700° vorbei, so dass, wenn es statthaft ist, das bei 700° gasförmige Chlor als neuen Ausgangspunkt zu nehmen, man nicht einsieht, warum sich dieses Chlor mehr als ein anderes zersetzen soll. Wenn man andererseits auf einer Differenz der Constitution des Chlors, entstanden durch eine mehr oder weniger schnelle Zersetzung seines Platinsalzes, bestehen will, so könnte man einwerfen, dass beim Wechseln des Materials und der Dicke des Gefässes, das man in den erhitzten Cylinder wirft, ein Erhitzen muss hervorgebracht werden können, das ebenso langsam ist zu 1200° als zu 700° und scheint uns eine experimentelle Entwickelung der Hypothese Hrn. Meyer's von dieser Seite wünschenswerth.

Es wäre z. B. interessant zu beobachten, ob eine sehr rasche Verdampfung des flüssigen Chlors ein Gas mit anormaler Dichte geben

könnte. Ein zustimmendes Resultat würde ganz einfach die Ansichten Hrn. Meyer's bestätigen, ohne dass aber ein negatives Resultat genügen würde sie aufzuheben. Etwa dreissig Experimente mit Jod haben uns nichts geboten, was glauben lassen könnte, dass Jod fähig sei je nach der Schnelligkeit der Verdampfung seine Dichte zu ändern; allein es ist beizufügen, dass die Condensation dieses Körpers im Hals des Apparates den Beobachtungen längerer Dauer hindernd entgegentritt und aus diesem Grunde haben wir auch Experimente, die uns ein Mittel zur Lösung der Frage der Einwirkung der Zeit bei einem sehr einfachen Dissociationsphenomen zu bieten schienen, aufgegeben [1]).

Das Jod, das in den folgenden Experimenten angewandt wurde, war gereinigt nach der Methode von Stas durch fraktionnirte Krystallisationen, bewirkt durch Zufügen von Wasser zu seiner Auflösung in Jodkalium. Jede Portion wurde mit Wasserdämpfen destillirt, mit salpetersaurem Calcium [2]) getrocknet; mehrmals über Baryt rektificirt und destillirt. Die einzige Abänderung, welche wir an der Methode vorgenommen hatten, war während einiger Stunden das Jod mit der starken Jodkaliumlösung bis auf 150° zu erhitzen um die Absorption von Chlor und Brom zu erleichtern. Die vier beim fraktionnirten Fällen zuerst erhaltenen Niederschläge gaben absolut

---

[1]) Der Eine von uns (Compt. rendus, 16. Febr. 1880) hat versucht, die Zeit zu bestimmen, welche nöthig ist, um den Ausgleich der Temperatur und damit ein constantes Volumen zu erhalten, indem er permanente Gase wie die Luft, Kohlensäure u. s. w. untersuchte, und er hat von der Erklärung gesprochen, welche gegeben werden musste für den Wechsel des Volumens, welchen man beobachten kann nach Verlauf von 1 oder 2 Minuten nach Anfang des Experimentes. Es wurde der Fall mit dem Ammoniak erwähnt, und es ist sehr leicht während mehrerer Minuten der Zersetzung des Gases zu folgen, wenn man in einem mit Stickstoff gefüllten, zu Rothgluth erhitzten Porzellancylinder eine gemessene Menge z. B. 10 ccm einführt und die Vermehrung des Volumens des verdrängten Stickstoffs beobachtet.

Geben wir hier die Details von 2 Experimenten. 1½ Minuten nach Einführung des Ammoniaks war das Volumen des verdrängten Stickstoffs = 10.4 ccm, nach 6 Minuten (von Anfang an gezählt) = 10.53, nach 5 Minuten = 10.6, nach 7 Minuten = 11.00 ccm. Im zweiten Versuch wurde der Porzellancylinder vollständig mit Ammoniak gefüllt und man beobachtete nach der ersten Minute eine Vermehrung des Volumens um 5 pCt. und 2 Minuten nachher hatte sich das Volumen noch 4 pCt. vermehrt. Die Zersetzung des Ammoniaks durch die Hitze bietet die Mittel unter sehr einfachen Verhältnissen die Wirkungen von Zeit und Hitze zu studiren.

Experimente mit einem wirklichen Luftthermometer mit capillarem Stiel gemacht, um die Einwirkung der Diffusion zu umgehen, würden wahrscheinlich genügend exakte Resultate geben. Ein gut eingerichteter Apparat würde erlauben beliebig Volumen oder Druck zu ändern. Versuche dieser Art werden viel schwieriger, wenn nicht unmöglich, sobald die angewandten Körper sich condensiren, oder wenn sie den Kitt oder den Kautschuk angreifen.

[2]) Hr. Stas behauptet, dass alle andern Trocknungsmittel Unreinigkeiten einführen; allein wir glauben nicht, dass sie einen merklichen Einfluss auf unsere Resultate haben könnten und nur zur äussersten Vorsicht haben wir dies Verfahren angewandt.

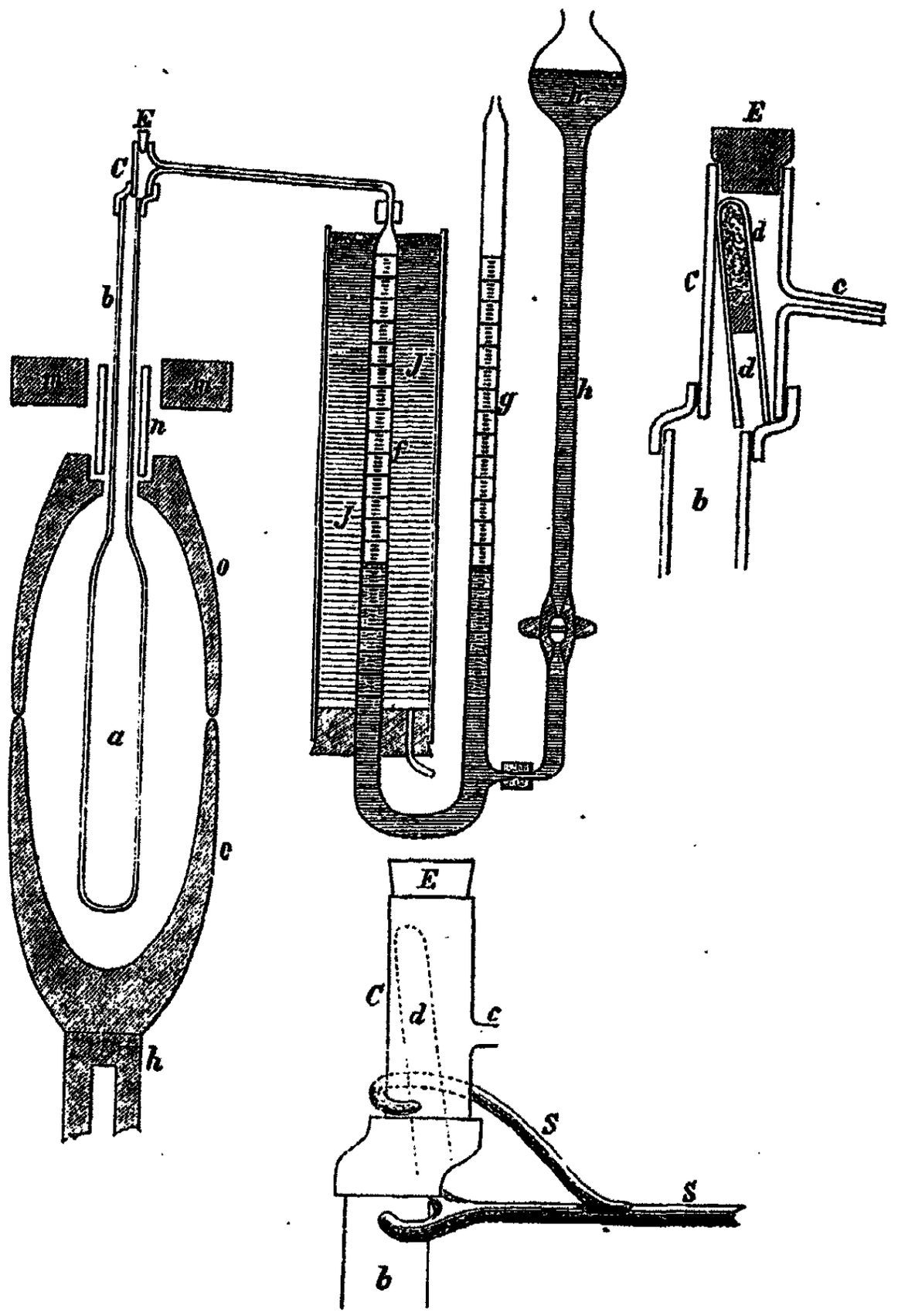
gleiche Dampfdichten und die drei ersten sind es, welche in unseren Experimenten angewendet wurden.

Das so gereinigte Jod krystallisirt zwischen 112.7 und 113° (mit Correktion), wenn das Thermometer in die Flüssigkeit getaucht ist. Es ist leicht, eine annähernde Correktion zu machen für denjenigen Theil des Thermometers, der ausserhalb der Flüssigkeit bleibt, indem man es bis zum gleichen Punkt in Dämpfe kochenden Wassers taucht.

Dampfdichtebestimmungen, die in einem Glasapparat in kochendem Schwefel gemacht wurden, gaben Resultate, welche genau mit der normalen Dichte 8.786 übereinstimmen, d. h. wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln trifft, deren Nothwendigkeit man schätzen kann, indem man Resultate, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden, mit einander vergleicht. Die Form des Apparates, welche uns die beste scheint, ist diejenige, welche am besten allen Anforderungen, welche man an ein Luftthermometer mit constanter Pression gestellt hat, entspricht. In einem System hermetisch geschlossener Gefässe misst man das Wachsen des Volumens, welches der Verdampfung eines bekannten Gewichts Substanz entspricht.

Die Zeichnung der für die höchsten Temperaturen gebrauchten Apparate genügt, um die allgemeine Disposition derjenigen kennen zu lernen, welche kochendem Schwefel gedient haben, nur sind die Theile *m*, *n*, *o* und *h* ersetzt durch eine eiserne, an einem Ende geschlossene Röhre, die 60 cm lang und 5 cm weit ist. Sie ist zur Hälfte ihrer Länge von einer doppelten Blechhülle umgeben (mit Kamin an der Seite), wodurch man sie gleichmässig mit einem Bunsenschen Brenner zu erhitzen vermag. Man lässt Schwefel in der Weise kochen, dass die Dämpfe sich constant 10 cm unterhalb des Pfropfens, der den oberen Theil der Röhre schliesst, condensiren und vor dem Experiment muss man sich überzeugen, dass während wenigstens 10 Minuten das Niveau der Flüssigkeit in *f* nicht mehr schwankt, als höchstens 0.01 ccm entspricht. Man erreicht dies leicht, wenn der Ofen gegen allen Luftzug geschützt und das Gefäss *a b* von guter Form ist. Wir haben eine Reihe von Experimenten mit Glasgefässen in Schwefeldämpfen gemacht um die besten Verhältnisse des Gefässes *a b* zu bestimmen und wir schliessen daraus, dass die Form des Theils *a* wenig Unterschied macht, sobald man ihn nur gleichmässig erhitzen kann. Die Dämpfe, selbst in einem Cylinder von grossem Durchmesser, bilden eine Art Pumpenstempel, der die Luft im ersten Augenblick hinaustreibt. Dagegen soll der Diameter des Halses *b* so klein wie möglich sein um die nachherige Diffusion zu verhindern. Die in den folgenden Experimenten angewandten Gefässe hatten einen Inhalt von 150 ccm; der Theil *a* hatte eine Länge von 12 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Der Durchmesser des Halses *b*

betrug zwischen 3 und 4 mm. Führen wir hier einen Versuch an, welcher zeigen soll, bis zu welchem Punkt man auf die Constanz der Maasse rechnen kann.



0.1266 g Jod wurden in den Apparat eingeführt, der Zapfen aufgesetzt und das in der graduirten Röhre *f* angezeigte Volumen abgelesen. 2 Minuten, nachdem man das Jod in den erhitzten Theil *a*

hatte fallen lassen, war das Volumen der verdrängten Luft = 12.48 ccm, 3 Minuten nachher 12.52, nach 4 Minuten 12.51, nach 5 = 12.49, nach 8 = 12.47 und nach 25 Minuten 11.59. Der Anfang der Verminderung des Volumens fällt gewöhnlich zusammen mit dem Erscheinen einer kleinen Wolke von Joddämpfen im obersten Theil des Apparates. Es versteht sich von selbst, dass man die graduirte Röhre *f* schliessen und vom erhitzten Gefäss losmachen kann, um die Ablesung mit Musse vorzunehmen und wir haben Versuche gemacht um zu bestimmen, ob es nöthig sei zu warten mit dem Ablesen des Volumens, oder mit andern Worten, wie viel Zeit nöthig sei, bis die in die Röhre *f* gedrängte Luft die Temperatur und die mit dem Innern entsprechende Wassertension angenommen habe. Diese Zeit ist nicht grösser als 1 Minute bei einer engen mit Wasser umgebenen Röhre, deren Wände innen auch mit Wasser benetzt sind, so dass man ablesen kann, ohne die Röhre *f* los zu machen. Es ist zu bemerken, dass die von Hrn. Meyer gebrauchte Formel zum Berechnen der Dampfdichten verlangt, dass die Luft im Cylinder *a* trocken sei, und vor jedem Experiment muss man Sorge tragen den Cylinder mit gut getrockneter Luft zu füllen, da man sonst ganz beträchtlichen Fehlern ausgesetzt ist.

Es ist wichtig die Substanz in dem kleinen Röhrchen, in dem man sie wiegt, zu schmelzen und die Oeffnung beim Einführen in den Apparat nach unten zu richten, so dass die Dämpfe nicht gegen den Hals *b* ausströmen.

Die Zeichnung stellt den Apparat dar, wie er zu Versuchen in höchster Temperatur im Ofen von Perrot eingerichtet ist, und bei der Beschreibung wollen wir angeben, welche Gründe es waren, die uns bewogen, am Apparat von Hrn. Meyer verschiedene Abänderungen zu machen.

Die capillare Röhre *C* communicirt frei mit dem oberen Theil der graduirten Röhre *f*, anstatt sie durch eine Wasserschicht hindurchgehen zu lassen.

Die Reibung und der capillare Widerstand des Wassers hindern den freien Durchgang eines Gases und, um den hierher kommenden Verlust auszugleichen, haben wir in der Kälte 10 ccm Luft in den Cylinder eingeführt, indem wir uns des Apparates von Hrn. Meyer (diese Berichte XI, 2254) zum Auffangen der ausgetriebenen Luft bedienten. Wir erhielten 9.5 — 9.65 anstatt 10 ccm und man sah, dass ein Ueberschuss an Druck von 6—10 ccm nöthig war um die Luft durch die Wasserschicht zu drängen, obschon die capillare Röhre nur 1 cm tief eintauchte. Wir werden später erklären, warum dieser Verlust nicht nothwendiger Weise einen Fehler in den Versuchen von Hrn. Meyer zur Folge hat, allein es verursacht dies einen Mangel an Empfindlichkeit gegen Druckveränderungen, was auch

seinen Apparat zum Bestimmen kleiner Temperaturdifferenzen wenig geeignet macht.

Es ist leicht, eine Correktur für die Menge der durch den Pfropfen verdrängten Luft anzubringen, besonders, wenn man ihn so klein nimmt, dass das Volumen 0.2 ccm nicht überschreitet; allein es giebt einen Fehler, wenn man den Apparat zustöpselt im Moment, wo man die Substanz fallen lässt, der allen denjenigen, die bis jetzt mit dem Apparate gearbeitet haben, entgangen zu sein scheint, und eine lange Reihe von Beobachtungen, die wir bei hohen Temperaturen gemacht haben, sind aus diesem Grunde ganz fehlerhaft. Erst nachdem gewisse Unregelmässigkeiten uns hatten eine Fehlerquelle vermuthen lassen, haben wir die folgenden Experimente zur Entdeckung derselben angestellt. Man lässt im Moment, wo man den Pfropfen aufsetzen will, in den Cylinder *a* ein kleines Gefäss aus Glas, Platin oder Thon, die denen ähnlich sind, die die gewogene Substanz enthalten, — aber hier ohne Substanz — in den Cylinder *a* fallen. Man erhält eine Vermehrung des Volumens von 0.4—1.0 ccm, je nach den verschiedenen Verhältnissen.

Wenn man den Apparat schliesst, nachdem man das kleine Gefäss in den oberen Theil von *C* eingeführt hat, so sieht man im Augenblick, wo man es fallen lässt, ein schnelles Zurücksteigen des Wassers in *f*. Darauf folgt ein langsames Fallen, bis nach 1 oder 1½ Minute das ursprüngliche Niveau wieder erreicht ist. Es tritt also während des Falles des Gefässes etwas Luft ein, welche vielleicht zum Theil vom Mitreissen der Luft im Halse herrührt; aber hauptsächlich, wie wir glauben, vom plötzlichen Abkühlen der Luft im Cylinder *a* durch Einführung eines kalten Körpers: jedenfalls scheint das Volumen der Luft, welche eintritt, vielmehr von der Temperatur, als dem Querschnitt des kleinen Gefässes *d* abzuhängen. Dieser Fehler ist so constant für eine gegebene Temperatur und wenn man unveränderlich in der gleichen Weise operirt, dass man in Experimenten, wo er statt gehabt hat, eine Correktion anbringen kann, die hergeleitet wurde aus einer Reihe von ähnlichen Experimenten, die nur mit dem Gefäss *d* ohne flüchtige Substanz gemacht wurden. Die zwei Fehler, von denen wir soeben gesprochen, stehen in umgekehrtem Verhältniss zu einander und streben in den Versuchen von Hrn. V. Meyer bei hohen Temperaturen sich gegenseitig aufzuheben. Bei niederen Temperaturen, wo die langsamere Verdampfung 2 Phasen der Operation erlaubt und wo man nach Aufsetzen des Pfropfens die zuerst entwickelten Gasblasen einfach entweichen lassen darf, kann man damit alle diese Unannehmlichkeiten fast ganz umgehen; aber wenn es sich um das Studium einer Frage, wie die der Dampfdichte eines Elements handelt, so schien es uns besser, uns so viel wie möglich vor allen Ursachen von Ungewissheit zu schützen und aus diesem Grunde

haben wir es vorgezogen, den Apparat von Hrn. Meyer etwas abzuändern. Wir glauben, dass die Verschiedenheiten in der Art und Weise des Operirens, wie wir es soeben angegeben und andere, die wir vielleicht nicht erkannt haben, die Differenzen in unsern Resultaten erklären können, und jedenfalls hat es uns unnöthig geschienen genau in derselben Weise eine Reihe von Experimenten zu wiederholen, die von diesem ausgezeichneten Forscher in so geschickter Weise angestellt wurden. Wir glauben, dass Hr. Meyer mehrere Experimente im geschlossenen Apparat gemacht, und nur, nachdem die unseren schon beendet waren, mehrere Methoden mitgetheilt hat, um das kleine Gefäss erst fallen zu lassen, nachdem der Pfropfen schon eingesetzt ist. Unsern Experimenten nach zu schliessen, musste er, da seine Capillarröhre unter Wasser taucht, zu wenig verdrängte Luft finden.

Der Apparat, den wir anwandten, um das Gefäss *d* fallen zu lassen, ist in der Zeichnung in natürlicher Grösse dargestellt. Das durch eine kleine Kautschukröhre mit dem Stiel verbundene Stück *C* ist durch eine Art Schlüssel *s* verschoben gehalten; man setzt den Pfropfen ein, liest ab, lässt das Gefäss *d* hineinfallen und stellt das Stück *C* sofort wieder in seine ursprüngliche Lage zurück. Diese Anordnung scheint uns diejenige, welche erlaubt, die Operation am einfachsten und mit der wenigsten Gefahr von Verlust oder Aenderung des Volumens zu machen.

Für hohe Temperaturen wurde das Jod in einem kleinen, zugestopften Platincylinder gewogen. Ein Pfropfen aus Platin verhindert das Herausfallen der Substanz beim Umdrehen. Es ist gut, dem Cylinder ein bedeutendes Gewicht zu geben, 2.5 bis 3 g, damit er sich nicht genug erhitzen kann, um Jod schon zu verdampfen, bevor es im innern Theil des Cylinders *a* angekommen ist.

Die Röhre *f* ist umgeben von einem Glascylinder *JJ*, der mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt ist. Man regulirt die Höhe der Flüssigkeit in den zwei Zweigen *f* und *g* mittelst des beweglichen, mit Hahn versehenen Gefässes *h* und der Eintheilung auf *g*, welche derjenigen auf *f* entspricht. Es wird dadurch das Aufrechthalten eines gleichen Niveaus in beiden Zweigen erleichtert; übrigens erkennt man nach geschehener Ablesung beim Oeffnen des Apparates, ob eine Differenz des Niveaus stattgefunden hatte oder nicht und man kann eine entsprechende Correktion anbringen.

Die anderen Veränderungen, die wir bei Anstellung der Versuche von Hrn. Meyer gemacht haben, beziehen sich auf die Art und Weise den Cylinder zu erhitzen und die Temperatur zu messen. Wenn man einen langen Platindrath in den Ofen von Perrot einführt, so sieht man an der Stärke des ausgestrahlten Lichtes, dass er nicht gleichmässig auf seiner ganzen Länge erhitzt wird, und wir glauben nicht, dass man auf eine

gleichmässig über alle Theile des Porzellancylinders vertheilte Wärme, wenn er in der direkten Flamme erhitzt wird, zählen könne.

Aus diesem Grunde haben wir unsere letzte Reihe von Versuchen in einem 2 mal grösseren Perrot'schen Ofen [innere Dimensionen Höhe = 275 mm, Durchmesser = 145 mm] als derjenige von Hrn. Meyer vorgenommen und für die höchsten Temperaturen war der Cylinder *a b* von einer Muffel umgeben, die man sich leicht aus 2 französischen Tiegeln herstellen kann. Der untere der 2 Tiegel ruht auf dem Träger *h*; der andere ist umgekehrt und steht auf dem ersten; oben ist er durchbohrt und eine irdene Röhre dient dazu, den Stiel *b* zu umgeben und geht durch den Deckel des Ofens *m* hindurch. Der Ofen selbst, der in allen Theilen demjenigen, der von Hrn. Meyer beschrieben worden ist (Ber. XII, 1113), gleicht, ist in der Zeichnung nicht dargestellt; zugleich ist die capillare Röhre *c* stark verkürzt. Sie muss so lang sein, dass man einen Schirm zwischen Ofen und Apparat *f g* einschieben kann.

Für die Temperaturen zwischen 500 und 900° haben wir ein 11 Kilo wiegendes Bleibad gebraucht und im Ofen von Perrot erhitzt. Der Porzellancylinder wurde vor dem Contakt mit Blei durch eine dünne, unten geschlossene, eiserne Röhre, die ihn ganz umgab, geschützt. Wir glauben, auf diese Weise eine gute Vertheilung der Hitze erhalten zu haben. Wir haben versucht eine Reihe von Temperaturen festzustellen, die den verbrannten Gasmengen entsprechen sollten, ohne dass es uns in befriedigender Weise gelungen wäre.

Hr. Meyer hat dieses Mittel in seinen Versuchen angewandt, indem er sich eines graduirten Gashahns bediente und immer unter ähnlichen Bedingungen erhitzte. Wir haben das Gas mit einem Compteur gemessen, ohne aber immer für einen constanten Gasverbrauch dieselben Temperaturen zu finden und beim Wechseln des Luftzuges haben wir gefunden, dass die Temperatur sehr wesentlich von der Menge Luft, welche durch den Ofen hindurch streicht, abhängt, so dass in Folge zu starken Luftzuges die Temperatur niedriger wird, während sich der Schornstein erhitzt, und wir haben kein Mittel gefunden, die gebrauchte Luftmenge auch nur annähernd zu bestimmen. Auf der andern Seite kann man in einem kleinen Ofen (220 mm hoch, 90 mm weit)[1]) ganz leicht die Temperatur verringern, indem man den Zufluss des Gases, das in diesem Fall im oberen Theil des Ofens und im Anfang des Kamins brennt, erhöht. Wir sind ganz in Uebereinstimmung mit Hrn. Meyer, wenn er annimmt, dass man eine genügend constante Temperatur während der Dauer eines, ja mehrerer Experimente aufrecht halten könne; allein es ist uns nicht gelungen, die gleiche Temperatur auf etwa 100° genau in verschiedenen Ope-

[1]) Der Ofen von Hrn. Meyer war 285 mm hoch und 100 mm weit.

rationen zwischen 1000 und 1200° wieder zu finden. Die obere Grenze der Hitze, die ein gewisser Ofen geben kann, ist ein Punkt, den man leichter wiederfinden kann.

Was die Wahl der Methode zur Temperaturbestimmung betrifft, so haben wir uns nicht des Erhitzens eines Platinblocks bedienen wollen, weil die Verschiedenheit der Form, des Materials und der Umhüllung zwischen diesem Experiment und einem mit einem in direkter Flamme erhitzten Porzellancylinder gemachten uns ungewiss lässt, ob die beiden Gegenstände dieselbe Temperatur annehmen oder nicht. Wir haben schon gesagt, dass die Flamme im Perrot'schen Ofen uns nicht in ihrer ganzen Länge dieselbe Temperatur zu haben scheint und wir haben der Ungleichheit des Erhitzens, welches stattfinden könnte, abzuhelfen gesucht, indem wir uns eines sehr grossen Ofens bedienten und den Apparat mit einer Muffel umgaben. Für calorimetrische Versuche bedient sich Hr. Meyer eines Platinblockes von 4.5ccm Volumen, den er in einem eisernen Cylinder erhitzt[1]), und er nimmt an, dass dieser Körper die gleiche Temperatur erhalte wie ein Porzellancylinder von 20cm Länge und 100ccm Inhalt, der die ganze Länge des Ofens einnimmt und in Folge dessen durch verschiedene Zonen, in denen die Verbrennung eine sehr verschiedene ist, hindurchgeht.

Besonders die Messungen sehr hoher Temperaturen[2]) sind es, die unsere Aufmerksamkeit auf die Details des Verfahrens der HH.

---

[1]) Das einzige Experiment, das wir gemacht haben um zu bestimmen, ob die Hitze sehr merklich variire, wenn man in demselben Ofen in einem Cylinder aus Eisen oder aus Porzellan erhitzt, hat uns nicht erlaubt, einen Unterschied zu constatiren mit Hülfe des Schmelzpunktes des Palladiums, welches weder im einen noch im andern schmilzt und es bietet dies also keinen positiven Beweis gegen den Gebrauch von Eisencylindern.

[2]) Führen wir hier die letzten Angaben über diesen Gegenstand an:

1877	Violle	Comptes rendus	85, 548	Platin schmilzt bei	1779°
1878	-	-	87, 981	Palladium -	- 1500
1879	-	-	89, 702	Iridium -	- 1950
				Kupfer -	- 1054
				Gold -	- 1035
				Silber -	- 954 .

Diese Resultate stimmen überein mit denen von Ed. Becquerel (Annales de chim. et de phys. 68, 73), welcher den Schmelzpunkt des Goldes zu 1092° und denjenigen des Silbers zu 960° giebt. Er vermuthet, dass Platin gegen 1580° schmelze; Becquerel (Annales 68, 114) nimmt an, dass die folgenden Temperaturen mit verschiedenen, von den erhitzten Körpern ausgestrahlten Lichtnuancen correspondiren.

500—550 sehr dunkles Roth,
550—960 orangeroth,
960 gelb,
1100 gelblich weiss.

Deville (Comptes rendus 56, 195) giebt den Schmelzpunkt des Platins zu 1900° und er nimmt an, dass die Weissgluth, die man durch Verbrennen von Kohlen aus Gasretorten erhält, 1100—1800° entspreche. Der gleiche Forscher (An-

Meyer angezogen und wir müssen bemerken, dass der Coëfficient der specifischen Wärme des Platins, den sie gebrauchen, für die höchsten Temperaturen (0.03938) kleiner ist als derjenige, den Hr. Violle in seinen letzten Untersuchungen, die er über diesen Werth machte, fand. Wenn man seine Formel ($C_0' = 0.0317 + 0.000006\,t$) bis 1500° ausdehnt, so erhält man 0.0407 als mittlere specifische Wärme des Platins und diese Zahl, eingeführt in die Rechnungen von Hrn. Meyer, erniedrigt die angegebene Temperatur um 50°. Dieser Werth ist wahrscheinlich noch zu gross, weil die Formel von Hrn. Violle nur bis 1190° festgestellt ist und bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt näher liegt, muss auch die specifische Wärme in stärkerem Verhältniss zunehmen. Das Gleiche kann man noch mit stärkeren Gründen bejahen für die Bestimmung Hrn. Violle's über den Schmelzpunkt des Palladiums[1]) (1500°), und man muss diese Zahlen als eine nicht erreichte Grenze betrachten. Wir haben uns durch mehrere Experimente überzeugt, dass Palladium in einem im Perrot'schen Ofen erhitzten Porzellancylinder nicht schmilzt und somit die höchste Temperatur dieses Ofens 1500° (durch die Methode mit specifischer Wärme gemessen) nicht erreicht. In unseren mit einem Lufthermometer gemachten Messungen im kleinen Ofen sind wir sogar nicht über 1400° gekommen.

Wir werden hier die Methode zur Messung hoher Temperaturen, die der Académie des sciences [Sitzung vom 15. März[2])] vorgelegt wurde und deren wir uns seit 3 Monaten in unseren Experimenten bedient haben, folgen lassen. Es ist das gleiche Verfahren, das Hrn. Meyer in seiner letzten Arbeit über gasförmiges Chlor zur Vergleichung der Dichte zweier Gase gedient hat und es genügt, den Inhalt des Cylinders a und des Stiels mit der capillaren Röhre b und C zu kennen, um im Stande zu sein, die Temperaturen zu berechnen.

---

nales 58, 301) sagt, dass 1162° schon fast eine Weissglühhitze darstellt, bei der das Glas ebenso flüssig ist wie ein fettes Oel und wo auch das schwerst schmelzbare Roheisen flüssig wird.

1874 Valerius (Acad. Belge Bull. 2, 38) giebt folgende Zahlen als theoretische Verbrennungshitze von

Wasserstoff verbrennt in Luft bei	1254°
Kohlenoxyd - - - -	1480
Aethylen - - - -	1612 .

Es ist klar, dass man weit davon entfernt ist, bei der Verbrennung die theoretische Temperatur zu erreichen; aber von der anderen Seite muss man beifügen, dass diese Temperaturen von 0° als Ausgangstemperatur bestimmt sind und dass die Hitze erhöht wird, wenn man die Gase zuvor erhitzt. Unsere gegenwärtige Kenntniss der Gesetze der Dissociation und der specifischen Hitze der Gase, die mit Condensation verbrennen, erlauben uns bis jetzt nicht, die Temperaturgrenzen in diesen Umständen zu berechnen.

[1]) Wir verdanken der Güte Hrn. Debray's ein Stück chemisch reinen Palladiums.

[2]) In jener Mittheilung haben wir vergessen anzufügen, dass, sobald die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hatte, anstatt Luft Stickstoff angewandt wurde.

Man füllt den Porzellancylinder mit trockenem Stickstoff und, wenn dieses Gas vollständig die Temperatur des Apparates angenommen hat, so drängt man es mit Hülfe eines Gases, das leicht durch Absorption von Stickstoff zu trennen ist, in eine graduirte Röhre. Zu diesem Zweck haben wir Kohlensäure und Salzsäure versucht und, wie Hr. Meyer, haben wir letztere vorgezogen, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass sie Platin nicht sehr stark angreift, und dass beim Durchleiten eines ziemlich schnellen Stromes während einer halben Stunde nicht mehr als 0.1 ccm unabsorbirbares Gas mitkommt. Die augenblickliche Absorption der Salzsäure durch Wasser giebt das Mittel an die Hand ihre Reinheit zu erkennen und zeigt genau den Augenblick an, wo aller Stickstoff verdrängt ist. Es ist dies eine Operation, die 1 oder 2 Minuten dauert, und aus Vorsicht lässt man nachher noch 2 Minuten Salzsäure durchströmen, bevor man den Cylinder von Neuem mit Stickstoff fällt um ihn für ein neues Experiment, sei es eine Dampfdichte oder eine Temperaturbestimmung vorzubereiten.

Zu dieser Operation nimmt man den Theil *o* des Apparates, wie auch die graduirte Röhre weg und ersetzt sie durch eine Vorrichtung ähnlich *C*, nur mit dem Unterschied, dass der äusserste Theil der capillaren Röhre nach oben gerichtet ist um das Gas in eine graduirte Röhre, die in eine mit Wasser gefüllte Schaale gestellt wird, ausströmen zu lassen. Eine Röhre aus Platin geht durch C und den Stiel *b* hindurch bis auf den Boden des Gefässes. Das Einführen und Herausziehen derselben muss äusserst langsam geschehen, sonst könnte wegen zu schnellen Wechsels der Temperatur der erhitzte Cylinder leicht springen. Bei der höchsten Temperatur klebt das Platin mit der inneren Oberfläche des Cylinders, obschon er da nicht glasirt ist, zusammen und oft reisst man kleine Stücke geschmolzenen Porzellans weg. Wenn man einen dünnen Platindrath in den auf diese Temperatur erhitzten Cylinder einführt, so ist es unmöglich ihn vor dem Erkalten wieder herauszunehmen.

Um die Temperatur zu berechnen muss man das zu der noch unbekannten Temperatur T erhitzte Volumen V kennen und ebenso auch das Volumen der nur unvollkommen erhitzten Theile des Stieles. Man nimmt an, dass dieser Theil mit dem Stück C ein Volumen = V habe. In Wirklichkeit sind in diesen Theilen eine Reihe unbekannter Temperaturen, von denen man indessen blos den Gesammteffekt messen kann. Wir haben uns überzeugt in Experimenten über den Schmelzpunkt kleiner Stückchen Gold und Silber, die in das Innere des Stiels gehängt wurden, dass die innere Oberfläche des Deckels *m* eine ziemlich scharfe Linie bildet zwischen V, welches den im Ofen befindlichen Theil, und *v*, welcher den übrigen äusseren Theil darstellt. Nachdem man diese 2 Volumen durch Calibriren bestimmt hat (wobei die Pla-

tinröhre an ihrem Platz ist), macht man einen Compensator, welcher sowohl nach Volumen als Form dem Theil V gleicht, setzt ihn in ähnliche Stellung und bestimmt durch das gleiche Mittel, d. h. durch Verdrängen des Stickstoffes mit Salzsäure das Gasvolumen, das in V enthalten ist, wenn man bei einer gewissen Temperatur operirt. Dieses System gleicht demjenigen, das Hr. Deville mit seinem Luftthermometer gebraucht hat, nur nöthigt der gleichzeitige Gebrauch unseres Apparates zu Dampfdichtebestimmungen einen weitern Stiel zu nehmen. Da wir auf die Herstellung von Porzellanröhren — gleich weit wie der Stiel und an einem Ende geschlossen — warten, so haben wir uns bis jetzt mit Versuchen mit böhmischen Glasröhren begnügen müssen, die durch den Deckel *m* hindurchgingen und deren unteres Ende sich in der schon oben angeführten Grenze zwischen dem Volumen V und v befand. Der durch das Loch im Deckel hindurch in den Ofen eintretende Gasstrom verhindert das Schmelzen des böhmischen Glases, vorausgesetzt, dass letzteres nicht tiefer eintrat als auf die innere Seite des Deckels. Wir hoffen später diese Versuche controliren zu können; allein zahlreiche übereinstimmende Experimente lassen uns hoffen, dass sich nicht zu bedeutende Fehler darin finden.

Folgende Formel hat zur Berechnung der Temperatur T gedient

$$T = \frac{V(1 + \beta T) - A + a}{(A - a)\alpha}.$$

V = Volumen des zu T Grad erhitzten Thermometers,

A = Volumen des bei 0° gemessenen Stickstoffs, der durch Salzsäure verdrängt worden war; also der Stickstoff der dem Volumen V + v entspricht.

a = Volumen des aus dem Compensator in einem ähnlichen Experiment verdrängten Stickstoff; also der Stickstoff, der dem Volumen v entspricht.

α = 0.00367 Coefficient der Ausdehnung eines Gases,

β = 0.000016 Coefficient der Ausdehnung des Porzellans von Bayeux.

Ein ausgeführtes Experiment kann als Beispiel dienen.

Der Porzellancylinder mit der Platinröhre und dem zugehörigen *C* hatte durch Calibriren das Volumen V + v = 98 . 40 ccm gegeben. Das Volumen v war = 6.0 ccm also V = 92.40. Man berechnet ungefähr die Temperatur T = 1400° und bedient sich dieses Werthes um mit β zu multipliciren. In diesem Fall ist

$$(1 + \beta T') = 1.0225 \text{ und } V(1 + \beta T') = 94.47.$$

Das über Wasser von 20.5° (und 727.9 mm Barometerdruck) gemessene Stickstoffvolumen, das V = v entspricht, war gleich 21.45 ccm und daher

$$A = \frac{21.45}{1 + 20.5\,\alpha} \cdot \frac{709.9}{727.9} = 19.46\,\text{ccm.}$$

Das Volumen Sticketoff, das aus dem Compensator verdrängt war, ergab in der gleichen Weise reducirt = 4.0 ccm,

$$T = \frac{94.47 - (19.46 - 4.0)}{(19.46 - 4.0) \cdot 0.00367} = 1392.$$

Um die Genauigkeit unserer Methode zu controliren, haben wir 2 Temperaturbestimmungen mit kochendem Schwefel bei 725.45 mm Barometerdruck gemacht und dabei gefunden I. = 448° und II. = 445° anstatt 445°, welche Zahl nach den Tafeln von Regnault bei diesem Barometerstand der Siedepunkt des Schwefels ist.

In beiden Experimenten war V = 120.63 ccm und $1 + \beta T = 1.0149$.

I. A_t = 54.0 ccm; A = 18.0°; bar. = 725.45; ∴ A = 49.58 ccm,
a_t = 3.6 ccm; t = 18.0°; bar. = 725.45; ∴ a = 3.31 ccm,

II. A_t = 53.95 ccm; t = 16.6°; bar. = 725.45; ∴ A = 49.81 ccm,
a_t = 3.63 ccm; t = 21.0°; bar. = 725.40; ∴ a = 3.29 ccm.

Einige Temperaturbestimmungen, die in einem Bleibade zwischen 500 und 550° gemacht wurden, ergaben befriedigende Resultate beim abwechselnden Gebrauch unseres Verfahrens und desjenigen, das Regnault beschrieb, in welchem man ein Luftthermometer mit capillarem Stiel im Moment schliesst, wo man die Temperatur bestimmen will und nachher die Verminderung des Druckes bestimmt, die entsteht, wenn man das Thermometer mit Eis umgiebt.

Wir führen diese Resultate hier nicht an, weil die Mittel sich zu versichern, ob die 2 verglichenen Temperaturen absolut die gleichen seien, fehlen, wenn man in einem Bleibad arbeitet und es hat daher diese Art und Weise zu controliren weniger Werth als die vorhergehende mit Schwefel.

Wir führen hier die Resultate verschiedener Reihen von Experimenten an, die gemacht wurden, bevor alle die Modificationen, die wir später als nöthig erachtet haben, am Apparat angebracht waren und man kann in diesen Zahlen die Variationen bemerken, welche aus den in Frage stehenden Modificationen hervorgehen.

Die Colonne D giebt die gefundenen Dichten, S das Gewicht des Jods, V das Volumen der verdrängten Luft, t die Temperatur des Wassers in der calibrirten Röhre im Moment, wo man abliest, Bar Barometerstand und T die Temperatur der Dämpfe, während des Experiments, D corr. und V corr. geben die Dichte und das Volumen annähernd corrigirt, indem man das Volumen Luft, das beim Fallenlassen der Substanz in den Apparat eingetreten ist, wegnimmt. Diese Correktion ändert sich mit der Temperatur und dem Material des kleinen Gefässes, das die Substanz enthält.

D	D corr.	S	V	V corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
8.55	9.20	0.0619	6.10	5.18	17.0	738.8	446.0	Temperatur des kochenden Schwefels.
8.94	9.26	0.1165	11.68	11.28	24.0	735.9	446.0	
8.48	8.84	0.0832	8.58	8.28	15.5	723.3	445.0	
8.53	8.81	0.1242	13.17	12.77	19.0	722.3	445.0	
8.62	8.92	0.1195	11.95	11.55	14.2	729.2	445.5	
8.68	8.98	0.1268	12.58	12.18	14.2	729.2	445.5	
8.47	8.81	0.0876	8.93	8.58	14.2	729.0	445.5	

Die vorigen Experimente wurden in einem Apparat mit langem Cylinder und einem Stiel von 7 mm Durchmesser gemacht und die Abweichungen in den Resultaten sind hauptsächlich der Schwierigkeit in einem so gestalteten Apparat eine constante Temperatur aufrechtzuerhalten, zuzuschreiben.

D	D corr.	S	V	V corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
8.50	8.80	0.0856	8.86	8.46	17.3	733.4	446	Siedehitze des Schwefels.
8.47	8.75	0.1210	12.41	12.00	17.0	733.0	446	

In diesen zwei Experimenten war der cylindrische Theil des Apparates kürzer und weiter und der Stiel enger; auch hat man die Vorsicht gebraucht, das Gefäss d, das die Substanz enthielt, mit der Oeffnung nach unten einzuführen.

D	D corr.	S	V	V corr.	t	Bar	T	Bemerkungen
8.43	8.74	0.1078	10.84	10.46	12.0	734.1	355.0	Temperatur von siedendem Quecksilber
8.31	8.72	0.0833	8.50	8.10	12.0	734.1	355.0	
8.17	8.73	0.0576	6.24	5.84	19.1	726.3	394.5	Temp. gemessen mit einem Lufthermometer im Bleibad
8.06	8.69	0.0627	6.79	6.39	19.1	726.3	394.5	
8.49	8.81	0.1040	10.65	10.25	13.8	722.5	445.0	Temperatur von siedendem Schwefel
8.49	8.75	0.1293	13.18	12.78	13.0	723.0	445.0	
8.46	8.79	0.1043	10.65	10.25	12.7	723.2	445.0	
8.44	8.69	0.1340	14.19	13.80	18.0	716.1	444.5	
8.29	8.75	0.0631	6.70	6.35	17.1	724.1	508.0	Temperaturen im Bleibad; bestimmt mit einem Luftthermometer
8.34	8.74	0.0722	7.70	7.35	19.3	723.7	556 0	
8.11	8.70	0.0604	6.63	6.18	19.3	723.7	550.0	

In diesen letzten Experimenten hatte der Theil *a b* des Apparates einen räumlichen Inhalt von 130—150 ccm, wobei der Durchmesser des Stiels *b* blos 2—3 mm war, und es wurden alle oben

beschriebenen Vorsichtsmassregeln berücksichtigt, ausgenommen die den Pfropfen aufzusetzen vor dem Fallenlassen der Substanz in den erhitzten Cylinder. Es ist noch zu bemerken, dass die 5 Experimente, in denen man beinahe 1 Decigramm Substanz genommen hatte, sehr übereinstimmende Resultate gegeben haben und wir haben noch mehr solche Versuche gemacht, bevor wir die Fehlerquelle entdeckten, welche eine Correktion erheischt, denn wir vermutheten, dass Jod schon bei 445° eine anormale Dichte zeige. Man kann bemerken, dass die Correktion für die Menge Luft, welche im Moment eintritt, wo man die Substanz fallen lässt, strebt die mit verschiedenen Mengen Jod gemachten Versuche in Uebereinstimmung zu bringen (was auch sein soll, wenn die Correktion zulässig ist) und dass die corrigirten Resultate einer für diese Temperatur normalen Dichte entsprechen.

D	Dcorr.	S	V	Vcorr.	t	Bar	T	Bemerkungen
6.48 [1]	6.84	0.0991	13.10	12.40	11.5	725.8	590	
6.45 [1]	6.83	0.0977	12.81	12.10	8.8	725.8	610	Die Substanz wurde in einem Thongefäss, das aus einem Stück Pfeifenröhre dargestellt war, gewogen
7.70	8.33	0.0785	8.98	8.30	18.5	728.5	640	
7.13	7.69	0.0778	9.59	8.9	18.2	728.6	640 650	
7.43	8.00	0.0800	9.47	8.80	19.0	731.0	665	
7.55	8.16	0.0781	9.10	8.40	18.5	731.0		
7.94	8.26	0.0928	10.44	10.04	18.0	716.3	670	Substanz wurde in einem sehr dünnen Gefäss aus böhmisch. Glas gewogen
8.02	8.33	0.0948	10.57	10.17	18.0	716.0		
6.49	6.87	0.0931	12.60	11.90	16.5	724.2	850	Substanz gewogen in einem Thongefäss
6.98	7.32	0.1282	15.51	14.80	11.0	733.7	870	
6.67	7.14	0.0839	10.70	10.00	12.0	731.6	890	
6.53	6.87	0.0968	12.40	11.80	10.0	733.4	1040	Substanz gewogen im Gefäss aus Platin
5.98	6.55	0.0947	13.57	12.90	21.0	728.2	1040	Substanz gewogen im Thongefäss
6.24	6.57	0.0971	13.90	13.20	21.0	727.4	1050	
5 23	5.61	0.0697	11.90	11.16	20.6	725.7	1175	
4.92	5.29	0.0628	11.40	10.60	20.5	725.7	1180	
4.72	5.05	0.0664	11.97	11.20	14.5	739.4	1300	J gewog. im Platingefäss

Die letzten Experimente, mit Ausnahme desjenigen bei 1300°, wurden in einem Porzellancylinder von 100 ccm Inhalt und einem Stiel von 7 mm Durchmesser, der in einem starken Eisencylinder erhitzt wurde, ausgeführt; alle Temperaturbestimmungen wurden durch

[1]) Wir wissen nicht, durch welchen Fehler diese zwei Resultate von den anderen abweichen.

Verdrängen des Stickstoffs durch Salzsäure erhalten. Die meisten der corrigirten Dampfdichten, die Temperaturen unterhalb 1000° entsprechen, sind nicht sehr verschieden von denen der folgenden Reihe, die wir als genau betrachten; allein wir legen nur wenig Gewicht auf diese Angaben, die wir nicht genügend controliren können und wir veröffentlichen sie nur in der Hoffnung, dass sie dazu dienen können, die Differenzen der Zahlen, die man mit offenem oder, wie in unserer Zeichnung dargestelltem, geschlossenem Apparat erhält, erklären zu helfen.

Man kann bemerken, dass oberhalb 1000° die Dichten der letzten Reihe constanter bleiben, als in der folgenden Reihe, welche wir als genauer betrachten und wir vermuthen, dass dies einem Entweichen von Gas, bevor man den Pfropfen aufsetzt (in Folge zu rascher Verflüchtigung des Jods bei den höchsten Temperaturen), zugeschrieben werden kann. Diese Resultate nähern sich mehr der Dichte von $\frac{8}{9}$, wie Hr. Meyer sie gefunden hat in Experimenten, wo nach unseren Beobachtungen die Verminderung des Volumens in Folge des Widerstandes des Wassers in der capillaren Röhre zum Theil unserer Correktion gleichkommt; allein das grosse Feld, das man bei Experimenten mit offenem Apparat kleinen Aenderungen in den Manipulationen offen lassen muss, verhindert uns mit Vertrauen über diesen Gegenstand auszusprechen.

Wir geben hier eine Reihe Experimente, die in der oben beschriebenen Weise gemacht wurden und die wir zusammenstellen mit den Zahlen Hrn. Meyer's [1]), um eine Vergleichung zu erleichtern.

Victor Meyer			F. Meier und Crafts			
Temperatur	Dichte	D./D	No.	Temperatur	Dichte	D'./D
253–450	8.89; 8.83; 8.84; 8.85		1	445	8.70; 8.78; 8.75	
586	8.87; 8.71; 8.71	0.99				
			2	677–682	8.06; 8.58	0.94
			3	757-770–765	8.05; 8.28	0.93
842	6.68; 6.80; 6.80	0.77	4	831–878	8.04; 8.11	0.92
1027	5.75; 5.74	0.65	5	1039–1059–1030	7.18; 7.02; 6.83	0.81
			6	1270–1280	6.07; 5.57	0.66
1570	5.67; 5.60; 5.71; 5.81	0.65	7	1390	5.23; 5.31	0.60

Die höchsten Temperaturen sind wahrscheinlich fast identisch, allein die Bestimmungsarten sind verschieden; was wir zu 1400° betrachten,

[1]) Diese Berichte XIII, 397.

entspricht 1570 in der Tabelle von Hrn. Meyer. Die Substanz wurde in einem geschlossenen Cylinder aus Platin gewogen, um die Gefahr einer Vermehrung des Volumens, herrührend von einem Gas oder condensirter Feuchtigkeit in dem porösen Material eines Gefässes aus einer Pfeifenröhre, zu umgehen. Zugleich hat der Gebrauch eines Platingefässes den Vortheil, dass man die Oeffnung nach unten richten kann.

Wir führen hier alle unsere Temperatur- und Dichtebestimmungen an.

No.	T				D	S	V	t	bar	D'./D
1	445	Temperatur des siedenden Schwefels			8.70	0.1183	11.70	15.2	735.2	0.990
	445				8.78	0.1266	12.49	16.0	731.45	0.999
	455				8.75	0.1040	10.20	12.9	728.65	0.996
	T	V	A	a						
2	677	91.94	31.47	4.8	8.06	0.0873	9.43	15.2	726.0	0.917
	682	92.04	31.50	4.8	8.58	0.0983	10.00	15.8	726.0	0.955
3	757	92.04	29.47	4.8	8.05	0.1110	12.03	16.0	724.9	0.916
	770	91.94	29.11	4.8	8.28	0.1138	12.10	16.7	724.9	0.942
	765	91.41	29.11	4.8						
4	831	92.6	27.99	4.8	8.04	0.1164	12.49	12.5	724.2	0.915
	878	92.6	27.02	4.8	8.11	0.1068	11.44	14.2	723.6	0.923
5	1039	91.7	23.93	4.6	7.18	0.1007	12.18	15.0	728.2	0.817
	1059	92.6	23.85	4.6	7.02	0 1008	12.46	15.1	728.2	0.799
	1080	90.0	23.74	4.6	6.83	0.1004	12.80	16.0	728.2	0.777
6	1270	92.53	20.88	4.2	6.07	0.1135	16.58	20.0	729.1	0.691
	1280	92.40	20.76	4.2	5.57	0.0908	14.39	18.8	728.75	0.684
7	1390	92.25	19.47	4.0	5.23	0.0729	12.46	21.4	727.7	0.595
					5.31	0.0727	12.26	21.6	727.6	0.604

Die einzige Fehlerquelle, welche uns in dieser letzten Reihe von Experimenten wahrscheinlich scheint, ist eine Verminderung des Volumens der verdrängten Luft in Folge eines Ausschleuderns von Jod in den Stiel *b*, oder durch zu rasche Diffusion. Diese Fehler streben aber die Dichte zu erhöhen und wir glauben, dass die kleinsten Dichten gerade die der Wahrheit am nächsten stehenden seien.

Man kann aus unsern Experimenten schliessen, dass die Dichte des Jods zwischen 600 und 700° beginnt anormal zu sein und dass sie progressiv kleiner wird mit dem Steigen der Temperatur, bis bei

etwa 1390° das Verhältniss zur theoretischen Dichte 0.60 ist und wir vermuthen, dass diese Verminderung vorgehen kann, bis sie bei einer noch höheren Temperatur das Verhältniss 0.5 erreichen würde. Wenn man die anormale Dichte des Jods der Dissociation zuschreiben kann, so nehmen wir an, dass das Molekül J_2 sich nach und nach in 2 Atome J + J zerlege, oder dass eine Gruppe, die eine physikalische Einheit darstellt, sich in 2 Theile spaltet und wir glauben nicht auf obige Resultate eine neue Hypothese über die Constitution des Jods gründen zu können.

Der eine von uns hat in Vorversuchen bei höchster Temperatur [1]) des Perrot'schen Ofens gefunden, dass das Chlor eine fast normale Dichte hatte, dass das Verhältniss der gefundenen Dichte zur theoretischen für Brom = 0.8 und für Jod 0.66 sei. Man sieht also, dass in der Halogengruppe dieses Verhältniss sich vermindert mit der Vergrösserung des Molekulargewichts, so dass die Gewichte von gleichen Volumen Brom und Jod bei hoher Temperatur ungefähr das Verhältniss $\frac{444}{528} = 0.84$ anstatt $\frac{80}{127} = 0.63$ haben. Wir hoffen, dass weitere Experimente die Verhältnisse zwischen Molekulargewicht und anormalen Dichte werden finden lassen, und dass sie zugleich ermöglichen werden mit genügender Genauigkeit die Curve für die Dichten bei verschiedenen Temperaturen zu ziehen; es scheint uns auch möglich, dass man durch das Studium anderer periodischer Gruppen analoge Phenomene werde entdecken können.

Folgende Tabelle giebt die dem Jod durch verschiedene Forscher zugeschriebenen Dichten:

Temperatur	Deville und Troost	Victor Meyer	F. Meier und J. M. Crafts
860	Dichte 8.70	6.75	8.07
1040	8.72	5.75	7.01.

Der Unterschied der von den HH. Deville und Troost bei 860° bei den Dämpfen von Cadmium gefundenen Dichten und unsern Angaben ist klein und erst bei 1040° geht die Verschiedenheit über die Grenze von möglichen, experimentellen Fehlern hinaus und erst da muss man für das Jod — je nachdem man nach der Methode Dumas oder Meyer arbeitet — verschiedene Dichten annehmen.

In einer Mittheilung, die der chemischen Gesellschaft von Paris gemacht wurde, bevor wir Kenntniss von der letzten Arbeit Hrn. Meyer's hatten, haben wir als Hypothese vorgeschlagen, dass eine Mischung mit Luft, welche die Tension des Jods vermindert, zur Dissociation beitragen könne, und da das Jod sich nur in unseren

[1]) Comptes rendus 26. Januar 1880. Man muss diese Temperaturangabe beachten, wenn man die Stelle in diesen Berichten XIII, 401, wo Hr. Meyer diese Arbeit citirt, liest.

Experimenten, nicht aber auch in denen von den HH. Deville und Troost in Gegenwart von Luft befindet, so ist noch zu untersuchen, ob die Divergenz der Resultate vielleicht hierdurch erklärt werden könne. Wir haben schon gesagt, dass wir bis jetzt in unsern Experimenten keine Beziehung zwischen der Verminderung der Dichte und der Schnelligkeit des Verdampfens gefunden haben.

Wir haben in dieser Abhandlung einige Details des Verfahrens von Hrn. Meyer besprochen, weil wir glauben, dass die Verschiedenheiten zwischen unsern Resultaten und den seinigen ihre Erklärung in der Verschiedenheit des Experimentirens werden finden können, wir sind indessen weit entfernt im Allgemeinen seine ausgezeichnete Methode kritisiren zu wollen und wir können unsere Meinung über ihre Nützlichkeit in wenigen Worten zusammenfassen. Hr. Meyer hat ein neues Verfahren erfunden, dass unvergleichlich viel bequemer ist als alle andern, die wir schon kennen. Was die Genauigkeit anbetrifft, so hat der eine von uns sich dieser Methode sofort nach der ersten Veröffentlichung bedient für eine Reihe von Beobachtungen mit einem äusserst reinen, organischen Körper, nämlich Benzophenon, das der Einwirkung von Hitze sehr gut widersteht, und, indem er ganz genau nach den Angaben von Hrn. Meyer verfuhr, hatte er ganz befriedigende Resultate erhalten bei verschiedenen Temperaturen von 355° bis zur beginnenden Rothgluth (520°). Man lernt sehr schnell die 2 Phasen der Reaktion kennen, d. h. die durch den Propf verdrängte und zugleich zum Theil die vom Fall der kleinen Gefässe mitgerissene Luft entweichen zu lassen und dann nur noch ein Volumen Luft zu messen, das der Verdampfung der Substanz entspricht. [1]) Der Apparat in seiner ursprünglichen Form, der einfacher ist als der unsrige, scheint uns daher ganz gut geeignet für Bestimmung fast aller Dichten, die ein Chemiker zu machen hat, und wir halten keine Aenderung für nöthig, ausgenommen in dem Fall, wo es sich um Controlexperimente handelt, in denen man alle Ursachen von Ungenauigkeit vermeiden will, oder dann für Bestimmungen bei hoher Temperatur, wo eine zu rasche Verflüchtigung der Substanz ein Auseinanderhalten der zwei Phasen im Operiren unmöglich macht.

Der Widerstand des Wassers in der Gasentwickelungsröhre hindert den Apparat Hrn. Meyer's genaue Angaben über Temperatur-

---

[1]) Wir haben schon gesagt, dass innerhalb gewisser Temperaturgrenzen der Verlust an Luft, der herrührt von der capillaren Anziehung des Wassers in der engen Entwickelungsröhre ziemlich gut aufgehoben wird durch einen Theil der während des Falles des Gefässes eingetretenen Luft.

schwankungen geben zu können und dieser Mangel von Empfindlichkeit hat oft Unannehmlichkeiten zur Folge.

Seit der Veröffentlichung (Compt. rend.) unserer Zusammenstellung der Dichten des Jodes bei verschiedenen Temperaturen und nachdem die gegenwärtige Abhandlung schon geschrieben war, haben die HH. Deville und Troost in den Comptes rendus dieser Woche Bd. 90, S. 793 neue Bestimmungen des Siedepunktes des Zinkes veröffentlicht, welche denselben für eine Destillation, die in einem Graphittiegel gemacht wurde, auf ungefähr 940° erniedrigt. Wenn man die Dichte des Jods nach den Angaben in ihrer Abhandlung in den Annales de chim. et de phys. Bd. 58, S. 293 wieder berechnet, indem man diese Temperatur an Stelle von 1040 in ihrer Formel S. 285 einsetzt und dabei sich der nachher (Compt. rend. Bd. 59, 161) angegebenen Ausdehnungscoefficienten für Porzellan bedient, so erhält man für die Dichte des Jods bei 940° = 7.92. Unsere Bestimmungen gaben eine Dichte von 7.6—7.7 für diese gleiche Temperatur. Die neue Bestimmung von Deville und Troost nähert sich derjenigen von Ed. Becquerel. (Annales de chim. et de phys. Bd. 68, 73), welcher für den Siedepunkt des Zinkes 930° gefunden hat. Es ist beizufügen, dass letzterer den Siedepunkt des Cadmiums zu 746.3° angiebt und dass, wenn man die Rechnung in derselben Weise für beide Bestimmungen der HH. Deville und Troost wiederholen würde, man für die Dichte des Jods eine Zahl finden würde, die noch grösser wäre als die unsere. Wir glauben nicht, dass diese Verbesserung der Zahlen der HH. Deville und Troost zulässig sei, weil sie ohne Zweifel das Jod und das Luftthermometer unter analogen Bedingungen erhitzt haben und die ersten Temperaturmessungen beziehen sich wirklich auf ihre Dichtebestimmungen; allein sie haben die Ungewissheit dargethan, welche statthaben kann, wenn man sich dieses Mittels zum Erhitzen bedient, und es ist möglich, dass neue Bestimmungen der Dichte des Jods, die sie machen wollen, schwächere Werthe geben können als die ersten. Jedenfalls wird es gut sein, für den Augenblick keine bestimmte Ansicht über eine Frage äussern, die von Neuem von diesen Chemikern, welche die Untersuchungsverfahren dieser Art bei hohen Temperaturen erfunden haben, vorgenommen werden wird.

In diesen letzten Tagen konnten wir auch mit neuen Apparaten eine Reihe Temparaturbestimmungen wiederholen und es bestätigen dieselben unsere Angaben in der letzten Tabelle. Als Compensatoren dienten Porzellanröhren von Bayeux, die genau den Stielen der angewandten Cylinder gleich waren. Der Apparat war, wie oben in der Zeichnung angegeben, von zwei Tiegeln umhüllt.

Die erste Colonne giebt die Literzahl des pro Minute verbrannten Gases und man sieht, dass die Hitze nicht mehr steigt, nachdem der Gasverbrauch eine gewisse Grenze überschritten hat.

Liter Gas	T	V	A	a
29	1190	87.31	22.63	6.06
37	1371	87.31	20.71	5.89
60	1331	87.21	20.63	5.50
80	1318	87.21	20.32	5.47
80	1352	87.21	20.40	5.47

Es wurden auch zwei neue Dampfdichtebestimmungen von Jod unter Beobachtung aller oben angegebenen Vorsichtsmassregeln gemacht. Die zwei Substanzen wurde in kleinen, glasirten Porzellancylinderchen gewogen und das Jod vor dem Wägen geschmolzen, um die kleinen Gefässe beim Einführen in den Apparat umdrehen zu können.

T	V	A	a	D	S	V	t.D.W	Bar	D'./D
1468	94.8	20.91	5.73	5.06	0.0521	9.07	18.4	727.65	0.576
—	—	—	—	5.07	0.0636	11.14	19.9	727.65	0.577

Man sieht dass sich diese Zahlen mehr der halbnormalen Dichte, wie wir glauben, dass Jod sie bei noch höheren Temperaturen erreichen könne, nähern. Der Porzellancylinder war mit einem Platinblech umhüllt und direkt in der Flamme eines grossen Perrot'schen Ofens erhitzt, so dass diese Experimente weniger Garantie für die gleichmässige Ausbreitung der Hitze als die früheren bieten.

229. A. Emmerling: Einige Beobachtungen über Bromkohlenoxyd.

(Eingegangen am 26. April; vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. Liebermann.)

Die Methode, welche B. Lengyn in Gemeinschaft mit dem Verfasser für die Darstellung des Chlorkohlenoxyds aus Chloroform gefunden haben [1]) wurde sofort auch auf die Darstellung des Bromkohlenoxyds anzuwenden versucht, wobei wir jedoch grösseren Schwierigkeiten begegneten. Es gelang uns nicht, den Körper in völlig reiner Form darzustellen, weshalb wir mit unsern bei jener Gelegenheit gemachten Erfahrungen bis heute zurückhielten. Dagegen wurden doch einige für die Darstellung der Verbindung wichtige Beobachtungen angestellt, welche ich im Folgenden veröffentlichen

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 101. Diese Berichte II, 547.

will, um damit zugleich einem Wunsche des Hrn. E. Herbst, Assistent am Königl. Universitätslaboratorium in Halle zu entsprechen, der sich die nähere Untersuchung des Bromkohlenoxyds, und namentlich die Reindarstellung desselben, zur Aufgabe gemacht hat.

Die gröseste Schwierigkeit bei der Darstellung des Bromkohlenoxyds besteht darin, dass die Oxydationsmischung aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Bromoform viel energischer einwirkt, als auf Chloroform; es entwickelt sich so viel Kohlensäure, dass die Condensation des gebildeten Bromkohlenoxyds in Kältemischungen fast unmöglich wird. Dies ist namentlich der Fall, wenn man das Verhältniss zwischen Kaliumbichromat und Schwefelsäure so wählt, wie es für die Darstellung des Chlorkohlenoxyds als zweckdienlich empfohlen wurde. Nimmt man dagegen eine weit grössere Menge Chromat im Verhältniss zur Schwefelsäure, so wirkt dieses dickflüssige Gemisch nur träge auf das Bromoform ein, und wird die Kohlensäurebildung bedeutend herabgedrückt.

Leider sind mir die genauen Vorschriften, welche wir vor etwa 10 Jahren befolgten, verloren gegangen; doch war das Verhältniss etwa folgendes: 50 Theile Schwefelsäure, 20—25 Theile Kaliumchromat, 5—10 Theile Bromoform.

Auch nun erschwerte die unvermeidliche Kohlensäurebildung die Condensation des Bromkohlenoxyds noch sehr, so dass es nur durch einen Kunstgriff gelang, etwas grössere Mengen davon zu verdichten. Es wurde nämlich, um die Masse des Condensirbaren zu vermehren, das bei der Reaktion in Freiheit tretende Brom nicht in der Weise wie beim Chlorkohlenoxyd durch eine Röhre mit Antimon entfernt, sondern in der Vorlage zugleich mit dem Bromkohlenoxyd verdichtet. Der Apparat bestand im Uebrigen aus einem Kölbchen mit Rückflusskühler, an welchen sich ein von Kältemischung umgebenes U-Rohr zur Verdichtung der Dämpfe anschloss. Das Erwärmen geschah im Wasserbade und wurde mehrere Stunden fortgesetzt. Es wurde ein durch Brom gefärbtes Rohprodukt in der Vorlage erhalten, dessen Gesammtmenge bei etwa 15—20maliger Wiederholung der Darstellung doch nur 25 g betrug.

Nun erst wurde das Brom durch langsames Destilliren durch eine weite, mit Antimon gefüllte Röhre entfernt. Es verdichtete sich in der gekühlten Vorlage eine farblose, schwere Flüssigkeit, von ähnlichem, penetranten und erstickenden Geruch wie der des Chlorkohlenoxyds. Die Dämpfe haben eine Eigenschaft, welche beim Chlorkohlenoxyd nicht beobachtet wurde: den vulkanisirten Kautschuk in auffallender Weise anschwellen zu machen.

Beim Fraktioniren der Flüssigkeit ergab sich ein allmäliges Steigen des Siedepunktes von 12—30°. Dadurch wurde es wahrscheinlich, dass die Verbindung noch nicht rein war. Die Brom-

bestimmungen bestätigten dies und führten leider zu dem Resultat, dass der in so mühevoller Weise dargestellte Körper ein Gemenge von Bromkohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd war. Sehr wahrscheinlich rührte der Chlorkohlenoxydgehalt von einer Verunreinigung des zu den Versuchen angewandten Bromoforms mit Chloroform her.

Die Fortsetzung der Arbeit konnte ich äusserer Verhältnisse wegen bisher nicht wieder aufnehmen. Man wird bei den erneuten Versuchen besonders auf die Reinheit der Agentien zu achten haben. Kleinere Mengen von Bromkohlenoxyd werden sich auf diesem Wege dann wohl rein erhalten lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen wird sich die Methode niemals eignen.

Leider vereinigen sich Brom und Kohlenoxyd auch im Lichte nur sehr schwierig, so dass es uns früher auf diesem Wege nicht gelingen wollte, nennenswerthe Mengen der gesuchten Verbindung in flüssiger Form zu erhalten.

---

230. H. Köhler: Ueber das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid.

[Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 21. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer später mitzutheilenden Untersuchung fand ich Veranlassung, das Verhalten von Antimonpentachlorid gegen Phosphortrichlorid, worüber eine Angabe meines Wissens noch fehlt, zu studiren und erlaube mir nachfolgend meine Resultate mitzutheilen:

Verbindungen des Antimonpentachlorids mit den Chloriden des Phosphors sind schon früher von Rudolph Weber [1]) dargestellt und beschrieben worden. Durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid auf Antimonbutter erhielt er nach der Gleichung: $SbCl_3 + 2PCl_5 = SbCl_5 . PCl_5 + PCl_3$ den Fünffachchlorantimonchlorphosphor als schwammige, gelbe Masse, welche nicht schmelzbar, aber vollkommen flüchtig und sehr hygroskopisch ist. Die gleiche Verbindung erhielt er auch durch direkte Vereinigung von Antimonpentachlorid mit Phosphorpentachlorid.

Das Doppelchlorid, $PCl_3O . SbCl_5$, erhielt Weber beim Vermischen von Phosphoroxychlorid im Ueberschuss mit Antimonpentachlorid, als weisse krystallinische Masse.

Das Resultat meiner Untersuchung ist ebenfalls das Phosphorantimondecachlorid, $PCl_5 . SbCl_5$, wie es scheint, in reinerem Zustande, als das Weber'sche Präparat und in krystallisirter Form. Die Darstellungsmethode ist kurz folgende:

---

[1]) Pogg. Ann. 125, 78.

Da es sich gezeigt hatte, dass das Antimonpentachlorid sehr heftig auf das Phosphorchlorür reagirt, so dass die Flüssigkeit oft aus dem Gefäss herausgeschleudert wird, wurde nach einem geeigneten Verdünnungsmittel gesucht und dies schliesslich im Chloroform gefunden. Man bringt ein Molekül Phosphorchlorür, verdünnt mit etwa dem fünffachen Volum Chloroform in ein Kölbchen mit Rückflusskühler und Tropftrichter und lässt durch letzteren langsam und unter stetem Abkühlen 2 Moleküle Antimonpentachlorid, ebenfalls in etwa dem fünffachen Volum Chloroform gelöst, zutropfen. Es tritt Wärmeentwickelung ein, und die entstehende Verbindung scheidet sich, als in Chloroform unlöslich, sofort als weisses, krystallinisches Pulver aus. Zur Entfernung des gebildeten Antimontrichlorids erwärmt man jetzt einige Zeit auf dem Wasserbad und filtrirt dann rasch vermittelst einer Bunsen'schen Pumpe. Nachdem man noch einige Male mit Chloroform nachgewaschen hat, presst man die Substanz zwischen Filtrirpapier gut ab und befreit sie im trockenen Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad von anhängendem Chloroform. So behandelt, stellt sie ein weisses, trockenes Krystallpulver dar, das an der Luft ähnlich wie Phosphorpentachlorid raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht, indem es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit zerfliesst. Die Analyse des Körpers wurde nach der von Weber [1]) angegebenen Methode ausgeführt, indem ich die Substanz mit Weinsäurelösung im geschlossenen Cylinder zersetzte, zunächst das Antimon mit Schwefelwasserstoff präcipitirte und im Filtrat Chlor und Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden bestimmte. Ich erhielt dabei folgende Werthe, die mit der Theorie sehr befriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Angewandte Substanz 0.6015 g

SbS_3	0.2550 g	Sb	0.1427 g
AgCl	1.7070 -	Cl	0.4220 -
$Mg_2P_2O_7$	0.1350 -	P	0.0377 -

	Theorie	Versuch
Sb	23.72 pCt.	23.72 pCt.
P	6.17 -	6.26 -
Cl_{10}	70.11 -	70.16 -
	100.00	100.14.

Die Resultate dieser Analyse zeigen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$PCl_3 + 2SbCl_5 = SbCl_5 . PCl_5 + SbCl_3.$$

Das Antimontrichlorid fand sich in der That neben etwas unverändertem Phosphorchlorür in der Verdünnungs- und Waschflüssigkeit. Durch beide Reaktionen, einerseits die von Antimonpentachlo

[1]) A. a. O.

rid auf Phosphorchlorür, und andererseits die von Phosphorpentachlorid auf Antimonchlorür, werden die annähernd gleichen Affinitätsverhältnisse des Chlors zum Phosphor und Antimon sehr bezeichnend zum Ausdruck gebracht. Das Phosphorpentachlorid verbindet sich nicht mit dem Antimonchlorür, sondern giebt an dasselbe Chlor ab, es destillirt Dreifachchlorphosphor über und das dabei entstandene Antimonsuperchlorid verbindet sich mit unverändertem Phosphorsuperchlorid zum Doppelchlorid $PCl_5 . SbCl_5$ [1]). Genau dieselbe Reaktion erfolgt auch bei der Einwirkung von Antimonsuperchlorid auf Phosphorchlorür.

Zur Darstellung des Phosphorantimondecachlorids empfiehlt sich die von mir angegebene Methode, weil man dabei ein sehr reines und krystallisirtes Produkt erhält, während nach den Methoden von Weber nur eine schwammige, gelbe Masse resultirt. Die Eigenschaften meines Präparats kommen in allen Stücken überein mit denen, welche Weber für das von ihm erhaltene Doppelchlorid angiebt. Es zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, ist nicht schmelzbar und verflüchtigt sich beim stärkeren Erhitzen vollkommen. Dabei scheint theilweise Dissociation einzutreten; es tritt bemerkbarer Chlorgeruch auf, und im Zersetzungsprodukt des Sublimats mit Wasser erhält man sehr deutliche Reaktion auf phosphorige Säure. Die nicht sublimirte Substanz zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Wärmeentwickelung, indem sich Antimonsäure abscheidet. Im Filtrat davon lässt sich keine Spur phosphoriger Säure nachweisen.

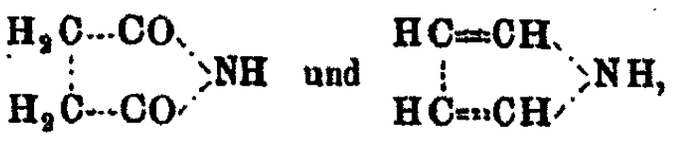
Delft, am 19. April 1880.

---

231. Chichester A. Bell: Einwirkung von Zink auf Succinimid.

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

Die Formel des Succinimids unterscheidet sich von der des Pyrrols nur durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff, und wenn man die grosse Aehnlichkeit der Constitutionsformeln dieser beiden Körper,



in Betracht zieht, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass eine Umwandlung des einen in den anderen Körper mit Hülfe von Zinkstaub gelingen *muss*, *obgleich* ein solcher Vorgang nothwendigerweise von einer Umlagerung des Sauerstoffs von dem einen an ein anderes Kohlenstoffatom begleitet ist.

---

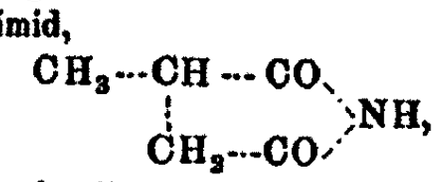
[1]) Weber, a. a. O.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Mischt man Succinimid mit Zinkstaub und destillirt es aus einer kleinen Retorte, so wird es theilweise zersetzt. Es entweichen Gase, und man erhält eine alkalisch reagirende, wässerige Lösung von unzersetztem Succinimid, auf deren Oberfläche eine kleine Menge einer öligen Flüssigkeit schwimmt, welche zum grossen Theil aus Pyrrol besteht, das mit anderen basischen Substanzen gemischt ist. Versucht man die Base in grösseren Mengen durch Destillation im Gemisch mit Zinkstaub aus Verbrennungsröhren in gewöhnlicher Weise darzustellen, so erhält man sehr wenig Pyrrol, wohl aus dem Grunde, dass das bei der Zersetzung eines Theiles des Imides gebildete Wasser auf den Rest desselben einwirkt. Auch habe ich gefunden, dass Pyrrol selbst beim Erhitzen mit Zinkstaub eine theilweise Zerstörung erleidet. Metallisches Zink scheint bei höherer Temperatur gerade so auf Pyrrol einzu wirken wie Kalium bei gewöhnlicher, vielleicht unter Bildung von Zinkpyrrol, $(C_4H_4N)_2Zn$.

Wie zu erwarten war, wurden bei Anwendung von Aethylsuccinimid bessere Resultate erhalten, doch muss man in diesem Falle eine höhere Temperatur anwenden, und zwar leitet man vortheilhaft das Imid in Dampfform über den auf etwa 350° erhitzten Zinkstaub. Hierbei entgeht viel Substanz der Zersetzung, aber von dem Zersetzten ist ein beträchtlicher Theil in Aethylpyrrol, $C_4H_4N.C_2H_5$, umgewandelt. Dasselbe besitzt alle Eigenschaften des aus schleimsaurem Aethylamin [1]) gewonnenen und wird gleich diesem beim längeren Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in eine amorphe Base verwandelt [2]).

Eine andere Art der Bildung von Pyrrol bietet auch viel Interesse. Läst man ein Gemisch von Succinimiddampf und Wasserstoffgas über auf den Siedepunkt des Imides erhitzten Platinschwamm streichen, so enthalten die entweichenden Dämpfe Pyrrol, das leicht durch die Tannenholzreaktion nachgewiesen werden kann. Die Einwirkung hört indessen bald auf.

Ich beabsichtige das Verhalten anderer Amide zu Zink und anderen reducirenden Agentien zu studiren und will zunächst versuchen aus Brenzweinsäureimid,



ein Methylhomologes des Pyrrols zu erhalten.

London, University College, 17. April 1880.

---

[1]) Diese Berichte X, 1861.
[2]) Diese Berichte XI, 1811.

232. Albert Atterberg: Ueber das wahrscheinliche Vorkommen von Furfuran (Tetraphenol) und einem Homolog desselben unter den Produkten der trockenen Destillation des Fichtenholzes.

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

Vor einiger Zeit habe ich aus dem bei trockener Destillation kienigen Fichtenholzes gewonnenen „Holzöl“ zwei Terpene, Australen und Sylvestren, isolirt. Da der bei Reinigung dieser Terpene gewonnene Vorlauf ungewöhnliche Reaktionen zeigte, so habe ich ein eingehenderes Studium auch dieses Vorlaufs in Angriff genommen. Es wurde jedoch bald gefunden, dass die Bestandtheile desselben zu viele und zu veränderliche waren, um eine genauere Trennung zu erlauben. Nur die flüchtigsten Antheile gestatteten eine Trennung in Produkte von annähernd constanten Siedepunkten und konnten dadurch genauer studirt werden, obschon es nicht gelingen wollte, die Verbindungen in ganz reinem Zustande darzustellen. Folgendes habe ich bis jetzt über dieselben zu berichten:

Der flüchtigste Antheil des Vorlaufs bestand aus einer bei 30° siedenden Flüssigkeit von ziemlich charakteristischem Geruch und dem Volumgewichte von 0.779. Durch Destillation über Natrium gereinigt, zeigte sich eine Zusammensetzung von

	Mittel
C	72.71 pCt.
H	9.32 -
O	17.97 - .

und bei der Gasdichtebestimmung ein Molekulargewicht von 69.5.

Diese Zahlen zeigen, dass, ungeachtet des ziemlich constanten Siedepunktes, die Flüssigkeit doch als eine Mischung anzusehen sei. Ueber die Zusammensetzung des Hauptbestandtheiles wäre man also leicht in Unsicherheit geblieben. Glücklicherweise besass jedoch die Verbindung hinreichend charakteristische Eigenschaften, um eine Vergleichung mit schon bekannten Verbindungen zu erlauben. In ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure stimmte sie nämlich mit dem von Limpricht im Jahre 1870 aus der Brenzschleimsäure dargestellten Tetraphenol, dessen Namen später von Baeyer in Furfuran geändert worden ist, völlig überein. Beide werden nämlich durch diese Säure schnell in ein festes, ganz unlösliches Pulver verwandelt (eine Eigenschaft, die auch dem Stammverwandten des Tetraphenols, dem Pyrrol zukommt). Wie das Tetraphenol wird die Flüssigkeit übrigens weder von Alkalien, ammoniakalischer Silberlösung, oder von Natrium angegriffen, noch werden ihre Lösungen durch Eisenchlorid gefärbt. Der Siedepunkt des Tetraphenols oder Furfurans liegt nach Limpricht bei 32°.

Nach den Analysen zu beurtheilen, möchte die das Tetraphenol oder Furfuran verunreinigende Substanz aus einem Kohlenwasserstoff und zwar aus einem Valerylen bestehen. Die Valerylene haben nämlich gerade die Dampfdichte des Tetraphenols. Aus den interessanten Untersuchungen Bouchardat's weiss man, dass die Kohlenwasserstoffe C_5H_8 (Isopren und Valerylen) und $C_{10}H_{16}$ (die Terpene) mit einander genetisch sehr nahe verbunden sind, warum das Vorhandensein eines Valerylens in dem an Terpenen reichen Holzöl gerade zu erwarten ist. Unter den bekannten Valerylenen besitzt übrigens das Isopropylacetylen Flavitzky's einen sehr ähnlichen Siedepunkt. Nach einer neuen Mittheilung Bouchardat's wird ebenso ein Valerylen, das Isopren, durch Salzsäure in einen festen Körper umgewandelt.

Eine Mischung von 78 pCt. Furfuran und 22 pCt. Valerylen würde eine Zusammensetzung von 72.03 pCt. Kohlenstoff, 9.22 pCt. Wasserstoff und 18.35 pCt. Sauerstoff nebst einer Dampfdichte von 68 zeigen, was den gefundenen Zahlen gut entspricht.

Unter den Reaktionen der Flüssigkeit mögen die folgenden genannt werden:

Brom reagirt energisch darauf.

Mit Chloroform verdünntes Brom liefert neben Zerstörungsprodukten in kleiner Menge eine um 170° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Salzsäure giebt, wie schon gesagt, ein in trockenem Zustande graugrünes Pulver, (Zusammensetzung: C = 71.9 pCt., H = 6.4 pCt.).

Jodwasserstoffgas zerstört die Hauptmenge der Verbindung.

Der nächste Antheil des Vorlaufs wurde bei der fraktionirten Destillation zwischen 59 und 65° gewonnen. Auch dieses Produkt liess sich nicht völlig reinigen, es wurde jedoch bedeutend reiner erhalten, als das eben erwähnte. Die Fraktion 59 — 60° wurde gleich vollends farblos, die höheren Fraktionen waren aber gelblich gefärbt. Nach mehrfachen Destillationen über Natrium ging der Haupttheil der Flüssigkeit bei 63 — 63.5° über, und da gerade diese Fraktion bei der Analyse einer bestimmten Formel am besten entsprach, möchte wohl der Hauptbestandtheil der Fraktionen diesen Siedepunkt besitzen, obschon auch die übrigen Fraktionen immer sehr beträchtlich waren.

Als Mittel der ausgeführten Analysen ergab sich für die folgenden Fraktionen die Zusammensetzung von

	Fraktion 59 — 60°	Fraktion 63 — 63.5°	Fraktion 63.5 — 64.5°
Kohlenstoff	72.04	73.50	74.71 pCt.
Wasserstoff	9.02	8.78	8.32 „

Die Dampfdichte wurde für die Fraktion 59 — 60° zu 80.7 und für die Fraktion 63 — 63.5° zu 81.4 — 81.7 gefunden (H = 2).

Diese Zahlen ergeben als die wahrscheinlichste Formel der Flüssigkeit C_5H_6O, welche erfordert:

Kohlenstoff	73.17 pCt.
Wasserstoff	7.32 -
Dampfdichte	82 - .

Der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt deutet auch hier auf eine Verunreinigung der Verbindung durch einen Kohlenwasserstoff.

Das Volumgewicht der Flüssigkeit wurde zu 0.887 gefunden. In der Luft wird sie bald gelblich gefärbt.

Da die Verbindung aus dem Theer des *Pinus sylvestris* sich herleitet und durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung sich als das nächste Homolog des Furfurans bezeugt, so will ich für dieselbe den Namen Sylvan vorschlagen.

Da dieses Produkt einen der Hauptbestandtheile des Vorlaufs bildete (das Furfuran fand sich nur in geringerer Menge), so wurden zu genauer Charakterisirung der Verbindung einige Derivate derselben herzustellen versucht. Es fand sich jedoch bald, dass die meisten Reagentien nur polymerisirend einwirkten und die Bildung von harz- oder theerartigen Körpern, die nicht sehr zur Untersuchung einladend erschienen, veranlassten. Einfachere Derivate entstanden nur als Nebenprodukte und erlaubte dieselbe darum keine eingehendere Untersuchung.

Folgende Reaktionen des Sylvans habe ich ein wenig näher studirt:

Kaliumpermanganat in wässriger Lösung oxydirt das Sylvan. Als Oxydationsprodukt konnte nur Essigsäure (als Silbersalz) isolirt werden. Das Sylvan scheint also eine Methylgruppe zu besitzen, wie aus seiner Homologie mit Furfuran zu erwarten war.

Phosphorpentachlorid reagirt unter Verkohlung des Sylvans. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf eine leicht flüchtige Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung: C = 56.02, H = 7.01, Cl = 28.00 zeigte und also wohl als ein durch unverändertes Sylvan verunreinigtes Chlorhydrat C_5H_6O + HCl aufzufassen war. Es wurde vergeblich versucht, diese Verbindung in grösserer Menge darzustellen.

Concentrirte Salzsäure wirkt sehr heftig auf das Sylvan unter Bildung von theerartigen und festen Condensationsprodukten. Trocknes Chlorwasserstoffgas in Aetherlösung wirkt ganz ähnlich. Wenn man jedoch die Flüssigkeit gut kühlt und mit kleineren Quantitäten arbeitet, so gelingt es, aus dem Reaktionsprodukt bei der Destillation mit Wasserdampf u. s. w. eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 235°

bis 245° darzustellen. Sie wurde chlorfrei gefunden und ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung von

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76.01	76.92
Wasserstoff	9.92	9.40,

was einer Formel $C_{15}H_{22}O_2$ ($= 3C_5H_6O - H_2O$) entspricht. Alle Versuche die Verbindung in grösserer Menge darzustellen scheiterten leider. Als Hauptprodukt der Reaktion wurden gewöhnlich nur die genannten, theerartigen oder festen Condensationsprodukte erzielt.

Essigsäureanhydrid reagirt nicht auf das Sylvan; Alkalien oder Natrium auch nicht.

Brom reagirt unter Entzündung. Brom und Wasser giebt einen in Wasser löslichen Körper, welcher mit Aether extrahirt werden konnte, aber beim Verdunsten des Aethers verharzte. Auch durch Behandlung mit Silberoxyd konnte kein besseres Produkt erzielt werden, und es gelang also nicht eine der Mucobromsäure und der Muconsäure (Fumarsäure) ähnlichen Körper darzustellen.

Die über 65° siedenden Antheile des Vorlaufs konnten nicht bis zu constanten Siedepunkten fraktionirt werden, weil sie bei der Destillation immer mehr verharzten. Es wurde versucht, dieselben durch Natrium zu reinigen; dieses Metall reagirte aber sehr heftig und zerstörte die Hauptbestandtheile der meisten Fraktionen unter Bildung von festen, braungefärbten Polymerisationsprodukten, aus denen nach Entfernung des Natriums nur hochsiedende oder theerartige Körper von üblem Geruch zu gewinnen waren. Der rückständige Theil der Flüssigkeiten oxydirte sich unter Gelbfärbung schnell wieder an der Luft und verharzte immer mehr bei der Destillation über Natrium, so dass die Reinigung derselben unmöglich befunden wurde. Um jedoch nachzusehen, ob indifferentere Kohlenwasserstoffe sich in diesen Flüssigkeiten vorfanden, wurden dieselben mit Salzsäure wiederholt geschüttelt. Aus den theerartigen Produkten wurden dann durch Destillation mit Wasserdampf Flüssigkeiten erzielt, die nach genügender Reinigung sich als Mischungen von Benzol und Toluol erwiesen. Die Menge derselben war aber eine sehr unbedeutende.

Durch das übereinstimmende Verhalten gegen Salzsäure wird es wahrscheinlich gemacht, dass diese über 65° siedenden Antheile des Holzölvorlaufs die weiteren Homologen des Furfurans und Sylvans neben verschiedenen Oxydationsprodukten enthalten. Eine nähere Trennung dieser Körper scheint wegen der Veränderlichkeit derselben kaum ausführbar zu sein.

Ueber den oben behandelten Körper will ich folgendes hinzufügen:

Der neu dargestellte Körper Sylvan scheint mir nicht ohne Interesse sein, da er ein neues Glied der bisher wenig gekannten Gruppe von Verbindungen bildet, welche von Furfuran (Tetraphenol) abzuleiten sind und zu welcher Gruppe wenigstens die folgenden Verbindungen bisher zu rechnen sind.

C_4H_4O . . . . . Furfuran,
$C_4H_3O.CH_3$ . . . Sylvan,
$C_4H_3O.COH$ . . Furfurol und Fucusol,
$C_4H_3O.CO.OH$. Pyroschleimsäure und Pyrokomonsäure,
$C_4H_2O.(CO.OH)_2$ Komensäure, Pyromekonsäure und Dehydroschleimsäure,
$C_4HO.(CO.OH)_3$. Mekonsäure.

Da von den meisten dieser Körper zwei bis drei Isomere schon bekannt sind, so wird auch die Existenz zweier Sylvane wahrscheinlich. Vielleicht sind sie beide in dem Holzöl vorhanden.

Das Sylvan entspricht übrigens dem von Weidel und Ciamician neuerdings dargestellten Homopyrrol, wie das Furfuran dem Pyrrol entspricht. Die von den Entdeckern des Homopyrrols gefundenen Verschiedenheiten zwischen dem Verhalten des Pyrrols und des Homopyrrols gegen Luft oder Säuren finden sich bei dem Furfuran und Sylvan ganz entsprechend wieder, was bemerkenswerth erscheint.

Die festen Condensationsprodukte des Furfurans und Sylvans scheinen eines genaueren Studiums werth. Salpetersäure giebt mit denselben gelbgefärbte Nitrosäuren. Chromsäure liefert bei gemässigter Einwirkung amorphe Säuren, die durch die starke Lichtabsorption ihrer Lösungen und viele andere Eigenschaften an die Humussäuren stark erinnern.

Kalmar, April 1880.

233. E. Ludwig: Eine Modification des Zulkowsky'schen Apparates zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffes.

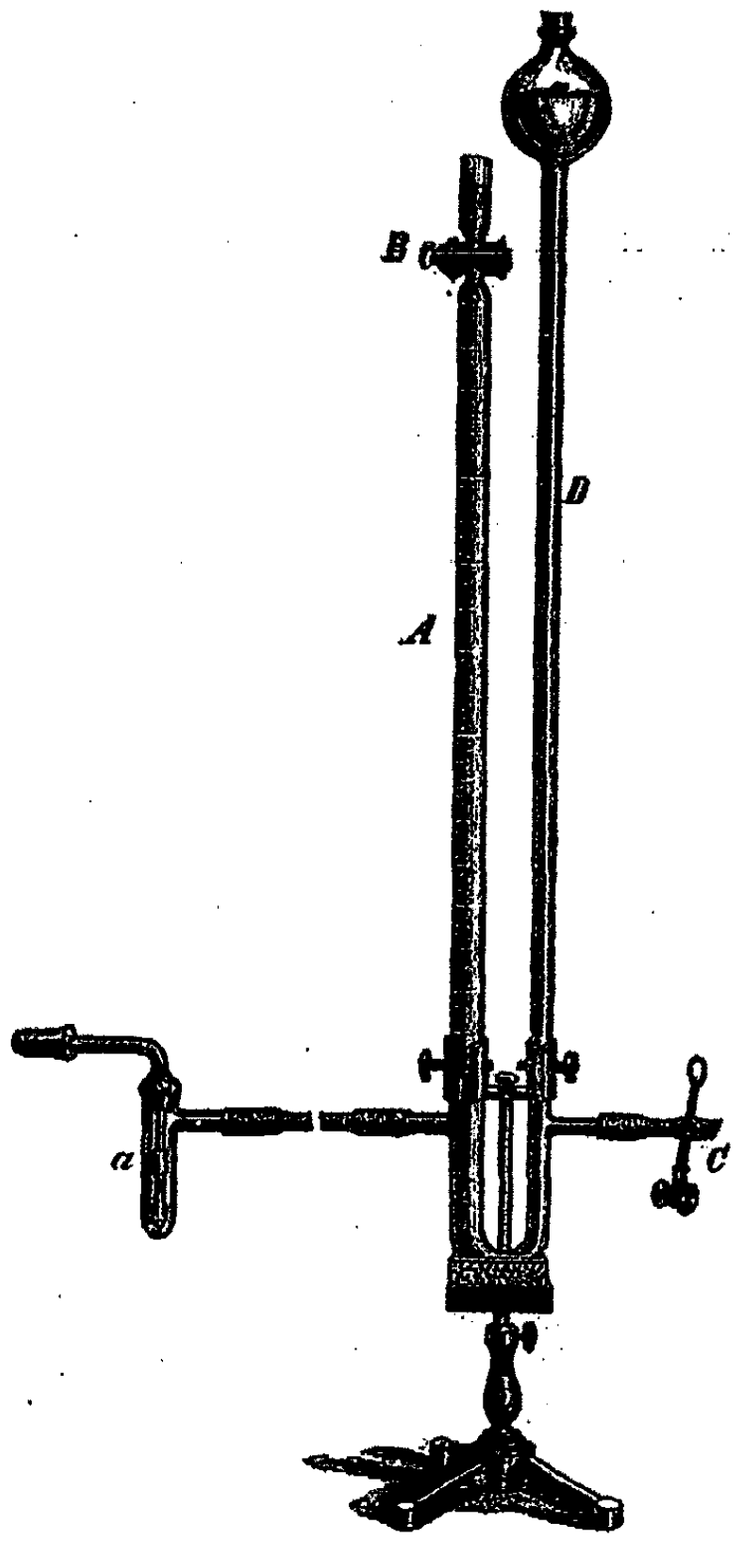
(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in diesen Berichten XIII, 771 enthaltene Notiz von Hrn. H. Schwarz veranlasst mich, eine Modification des Zulkowsky'schen Apparates [1]) zu beschreiben, welche seit mehr als zwei Jahren [2]) in meinem Laboratorium mit Vortheil bei Stickstoffbestimmungen verwendet wird.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, 296.

[2]) Eine Abbildung meines Apparates befindet sich schon in dem illustrirten Kataloge chemischer Apparate u. s. w. der Wiener Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger (Gerich u. Pitschinski) vom Jahre 1878, 118. Die Glasbläserarbeit ist von Greiner u. Friedrichs in Stützerbach ausgeführt.

Aus der nachstehenden Zeichnung ist die Einrichtung des Apparates ersichtlich. Das auf einem verstellbaren eisernen Stative nach Art der Hofmann'schen Vorlesungsapparate befestigte U-Rohr,



dessen einer, weiterer Schenkel getheilt ist, dient zur Aufnahme und zum Messen des Stickstoffs; in dieses U-Rohr gelangen die Gase aus der Verbrennungsröhre, nachdem sie vorher ein in *a* angebrachtes Bunsen'sches Kautschuckventil passirt haben, welches das Zurück-

steigen der Kalilauge verhindert. Durch den Hahn *B* lässt man am Beginne der Operation die aus dem Verbrennungsrohre ausgetriebene Luft entweichen; erweist sich nach wiederholten Prüfungen die Kohlensäure luftfrei, sammelt sich also in *A* kein Gas mehr an, so wird mit der Verbrennung begonnen.

Vor dem Ablesen des Gasvolumens wird mit Hülfe des Quetschhahnes *C* soviel Lauge abgelassen, dass die Flüssigkeit in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Bei der Reduktion des abgelesenen Gasvolumens hat man selbstverständlich statt der Tension des Wasserdampfes jene der verwendeten Kalilauge in Rechnung zu bringen. Wüllner[1]) hat für Aetzkalilösungen verschiedener Concentrationen die Tensionen bestimmt. Will man die Ablesungen über Wasser vornehmen, so füllt man den über *B* befindlichen kurzen Ansatz mit Wasser, setzt einen Pfropf ein, dessen Bohrung ein capillares Gasleitungsrohr trägt, füllt den Schenkel *D* vollständig mit Lauge, stellt über die Mündung der capillaren Gasleitungsröhre eine mit Wasser gefüllte Messröhre und öffnet den Hahn *B*, worauf das Gas in die Messröhre übergedrückt wird. Für das letztere Verfahren braucht selbstverständlich der Schenkel *A* nicht getheilt zu sein.

Wien, 24. April 1880.

---

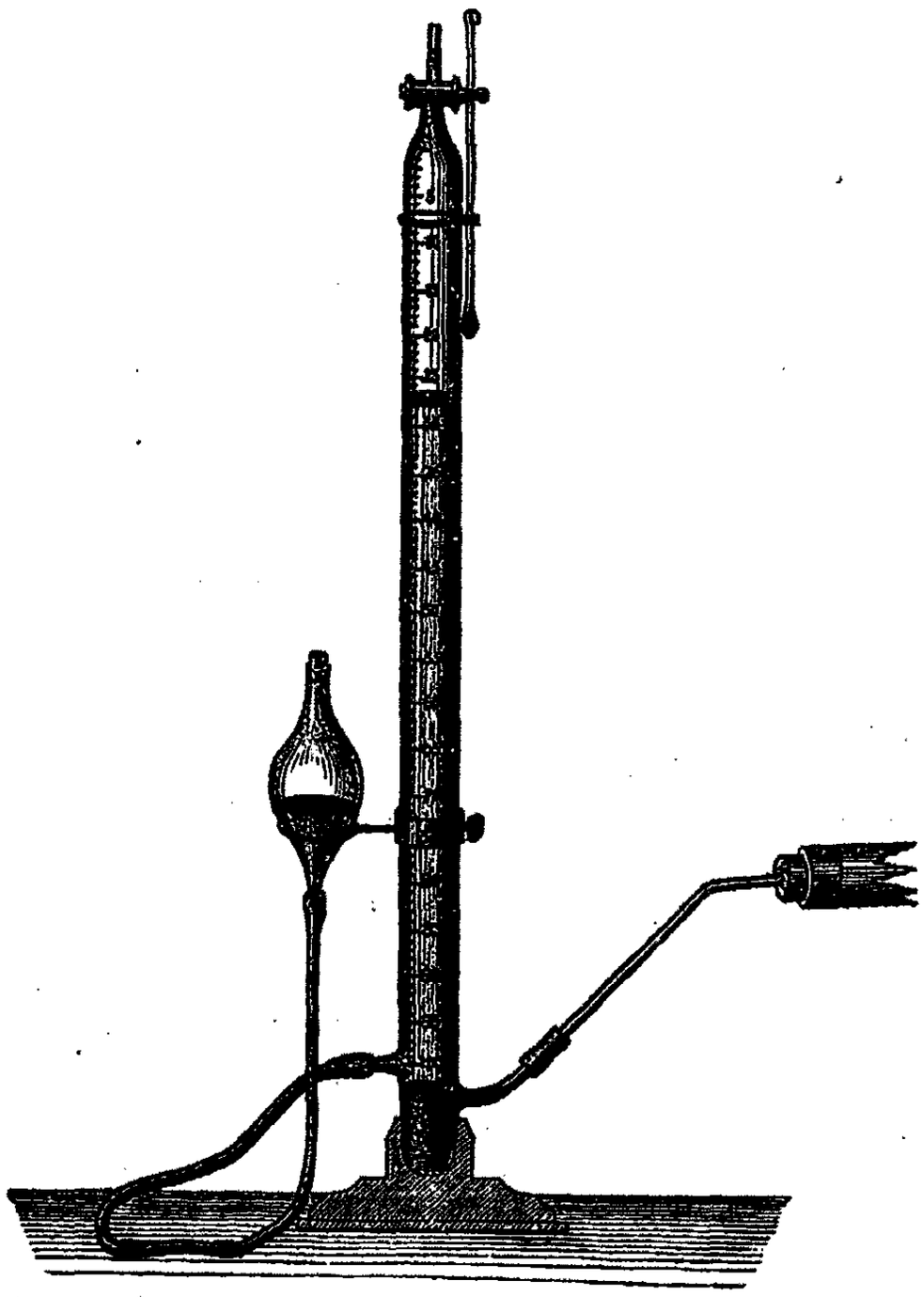
234. Hugo Schiff: Zur Stickstoffbestimmung.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der in diesen Berichten XIII, 771 von Hrn. H. Schwarz beschriebene Apparat zum Auffangen und Messen des Sticketoffs bei dessen Bestimmung nach der Dumas'schen Methode ist nur eine weniger einfache und, wie mir scheint, weniger handliche Form eines Apparates, welchen ich vor 12 Jahren in der Zeitschr. f. anal. Chem. 1868, VII, 430 beschrieben habe. Derselbe dient seit 14 Jahren in meinem Laboratorium und hat sich stets als sehr praktisch bewährt. Nachstehende Figur zeigt die nur wenig abgeänderte Form, in welcher ich den Apparat jetzt anwende. Die Messröhre hat nunmehr eine Länge von 50 cm; dagegen ist sie bedeutend enger, etwa von 18 mm innerem Durchmesser, so dass eine Theilung von 100 ccm in $\frac{1}{2}$ ccm aufgetragen werden konnte und dabei 1 ccm noch 4 mm lang ist. Es kann also auch ein ungeübtes Auge noch $\frac{1}{10}$ ccm ohne Schwierigkeit ablesen und bei kathetometrischer Ablesung kann weit grössere Genauigkeit erzielt werden. Die unten angesetzten kleinen Seitenröhren sind etwa 6 mm weit und stehen 20 mm von einander ab. Auch bei rascher Gasentwicklung wirkt der Quecksilberschluss voll-

[1]) Poggendorff's Annalen, 103, 529 u. 110, 564.

kommen sicher; es ist mir nie vorgekommen, dass die Kalilauge in die Entwicklungsröhre übergetreten wäre. Das in $\frac{1}{10}^{0}$ getheilte Thermometer wird mittelst eines Kautschukringes direct an die Messröhre angelegt. Bei Anwendung von 50 procentiger Kalilauge kann das Gas als trocken in Rechnung gebracht werden, da die durch die sehr geringe Dampftension bewirkte Vergrösserung durch die geringe Absorption des Gases u. s. w. genügend compensirt wird und diese Fehler jedenfalls noch innerhalb der Grenzen der der Methode anhaftenden Versuchsfehler liegen. Bezüglich der Anwendung des Apparates ver-



weise ich auf meine Mittheilung von 1868. Der Apparat kann von Greiner u. Friedrichs in Stützerbach bezogen werden.

Den früher (l. c.) von mir zur Entwicklung der Kohlensäure angewandten Doebereiner'schen Apparat habe ich späterhin wieder

verlassen und bin zur Anwendung von Bleicarbonat oder Natriumbicarbonat zurückgekehrt. Die im ersteren Falle stossweise vor sich gehende Kohlensäureentwicklung lässt eine Vermischung von Stickstoff und Kohlensäure eintreten und erfordert dann ein viel längeres Auswaschen der Röhre. Die Anwendung der Sprengel'schen Pumpe wird übrigens in diesem Theil der Operation sehr bald eine wesentliche Vereinfachung zur Folge haben.

Florenz, Istituto di studi superiori.

---

235. C. Willgerodt: α-Didinitrophenyläther, $O(C_6H_3NO_2NO_2)_2$.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das α-Didinitrophenyloxyd entsteht, wenn man α-Dinitrochlorbenzol auf α-Dinitrophenolkalium in zugeschmolzenen Röhren einwirken lässt, nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C_6H_3(NO_2)_2OK = (C_6H_3(NO_2)_2)_2O + KCl.$$

Zur Darstellung des Aethers wurden für gewöhnlich 2 zu 2g der zur Reaktion zu bringenden Substanzen eingeschmolzen und auf 150—200° erhitzt. — Bei einer Temperatur von 150° ist nach einer Zeit von 2½ Stunden noch keine vollständige Umsetzung erzielt; man erhält aber bei diesen Graden ein reines, nur wenig gelb gefärbtes Produkt. Wird die Temperatur auf 180—200° gesteigert, so erhält der Aether einen bräunlichen Teint, den er erst durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser verliert. — Vor dieser Reinigung hat man ihn von dem noch etwa anhängenden Dinitrochlorbenzol durch Kochen mit Alkohol, von dem Dinitrophenolkalium durch Kochen mit Wasser zu befreien.

Der α-Didinitrophenyläther ist im reinen Zustande ein farbloser, gegen 195° schmelzender Körper, der sich aus seinen meisten Lösungsmitteln in kurzen, dicken Krystallen abscheidet. Von Eisessig, Benzol, Chloroform und Amylalkohol wird er beim Kochen reichlich gelöst, Aether löst ihn spärlich, in Alkohol ist er fast unlöslich. Kocht man das Didinitrophenyloxyd mit Kalilauge, so tritt sehr bald Gelbfärbung auf: es bildet sich Dinitrophenolkalium.

Freiburg i. B., den 23. April 1880.

236. W. Kelbe: Zur Kenntniss der Abiëtinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlruhe.]

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

Gelegentlich einer Untersuchung, die ich behufs Aufsuchung einer technischen Reinigungsmethode für das Harzöl mit diesem Produkt vornahm, machte ich die Beobachtung, dass ein wesentlicher Theil desselben, etwa 25 pCt., sich in Natronlauge löst und sich mit Wasser auswaschen lässt. Der unangenehme Geruch des rohen Oeles ist dann einem verhältnissmässig angenehmen aromatischem gewichen, und das gewaschene Oel besteht jetzt so gut wie nur aus Kohlenwasserstoffen.

Die Elementaranalyse des durch Erwärmen auf 50—60° C. an der Luft getrockneten Oeles ergab Folgendes:

	I.	II.
C	87.93 pCt.	87.77 pCt.
H	10.79 -	10.78 -
	98.72 pCt.	98.55 pCt.

Der Siedepunkt dieses Oels liegt über 360° C., abgesehen von kleinen, unwesentlichen Mengen, welche früher überdestilliren. Das Harzöl lässt sich selbst im Vacuum nicht ganz ohne Zersetzung destilliren, immer kommt der Geruch des rohen Oels wieder zum Vorschein.

Aus der durch Auswaschen des rohen Harzöls mit Natronlauge gewonnenen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz eine in der Wärme syrupartige, in der Kälte honigartige, klebrige braune Masse ab, die alle Eigenschaften der gewöhnlichen Harzseife hat, und im Wesentlichen auch nichts Anderes ist.

Wenn man die so gewonnene Harzseife im Dampfbade eindampft, bis sie auch in der Wärme die Consistenz etwa der gewöhnlichen Kernseife hat, und sie dann, in Spähne geschnitten, bei etwa 70 bis 80° C. trocknet, (durch höhere Temperatur färbt sie sich noch stärker), so lässt sich ihr durch Aether fast vollständig die dunkle Farbe entziehen, und im Rückstande bleibt eine fast weisse Masse. Dieselbe löst sich in Wasser, ähnlich wie gewöhnliche Seife, milchig auf. In Alkohol löst sie sich zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Eindampfen eine Menge äusserst kleiner, farbloser Nädelchen abscheiden, bis schliesslich nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei solcher Kryställchen gestanden ist.

Durch die Analyse wurde in diesen aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten Krystallen ein Gehalt von 6.79 pCt. Natrium nachgewiesen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung löst sich klar und farblos in Wasser. Aus dieser wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, flockiger

Niederschlag ab, der, mit der Lösung gekocht, zu einem gelblich weissem, nach dem Erkalten sprödem Harz schmilzt. Dasselbe löst sich in Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig, und scheidet sich aus allen diesen Lösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels krystallinisch wieder ab. Ganz besonders schön, zuweilen in centimeterlangen Krystallen, habe ich die Verbindung aus Eisessig erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Krystalle ergab:

C 78.64 pCt.
H 10.00 -

Aus der Eigenschaft der Verbindung, mit Basen Salze zu bilden, geht hervor, dass dieselbe eine Säure und aus den Analysen der Salze und der Säure selbst, dass dieselbe Abiëtinsäure ist. Für $C_{44}H_{64}O_5$ berechnet sich C 78.57 pCt. und H 9.52 pCt.

Hr. Dr. Wulf hatte die Güte, die Krystalle zu messen und sagt über dieselben Folgendes: „Die Abiëtinsäure krystallisirt in triklinen Formen, die von vier Flächenpaaren, *a*, *b*, *c*, *d*, eingeschlossen werden. Durch Vorwalten von *a*, welche zugleich die Ebene einer deutlichen Spaltbarkeit ist, erscheinen die Krystalle tafelförmig. Die wichtigsten Winkel sind:

$a : b = 133°$
$b : c = 94°$
$a : d = 111° 30''$
$b : d = 138°$
$c : d = 114°$

Fig. I. Ansicht eines Abiëtinsäurekrystalls von der breiten Seite,

Fig. II. Von der schmalen Seite, und

Fig. III. Querschnitt.

Fig. I. Fig. II.

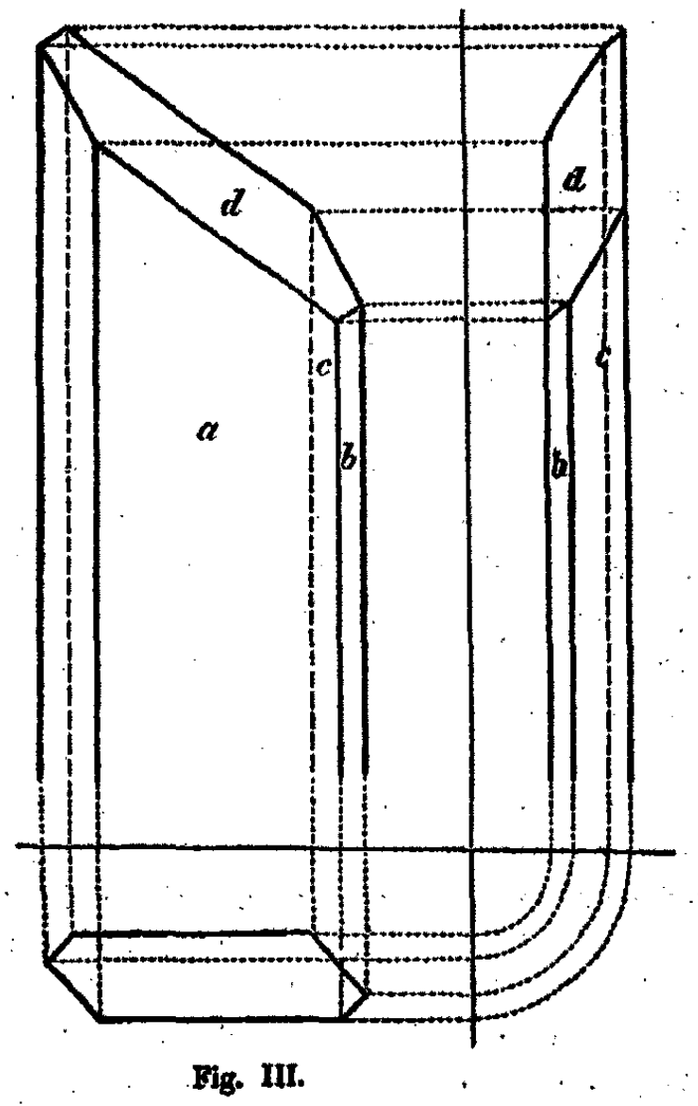


Fig. III.

Den Schmelzpunkt der Abiëtinsäure fand ich in Uebereinstimmung mit Maly bei 165° C. Die Abiëtinsäure schmilzt zu einem farblosen, durchsichtigen Harze, welches auch nach monatelangem Stehen nicht wieder krystallisirt.

Bei längerem Erhitzen auf 120° C. an der Luft färbt sich die Säure gelb, und scheint dann Wasser zu verlieren. In einem bei 120° C. etwa 24 Stunden lang getrockneten Präparat fand ich durch die Elementaranalyse:

	I.	II.
C	79.26	79.46 pCt.
H	9.39	9.60 - .

Ueber Schwefelsäure aufbewahrt, bleibt sie dagegen völlig unverändert.

Ebenso unverändert bleibt sie bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie löst sich in grossen Mengen darin auf, einen dicken Syrup damit bildend. Nach etwa zwei Monaten indessen begann dieser Syrup Krystalle abzusetzen, und hatte sich nach wenigen Tagen in eine Krystallmasse verwandelt, die mit einer dünnen Flüssigkeit durchtränkt war. Die durch Abpressen von der Flüssigkeit befreiten Krystalle hatten genau den Schmelzpunkt der reinen Säure.

Das Calciumsalz, erhalten durch Ausfällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung enthält:

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.60	5.633 pCt.

Dasselbe löst sich sehr schwer in Alkohol und scheidet sich scheinbar krystallinisch aus dieser Lösung beim Verdunsten des Alkohols wieder ab. Allein, wenn man die über den vermeintlichen Krystallen stehende Lösung abgiesst, so findet sich, dass dieselben aus einer durchscheinenden Gallerte bestehen, die beim Trocknen zu einem weissen Pulver zerfällt.

Wenn man die rohe Harzseifenlösung, sowie man sie durch Waschen des rohen Harzöls erhält, mit Chlorcalciumlösung ausfällt, und dann mit Aether schüttelt, so geht die gebildete Calciumverbindung vollständig in den Aether über, eine klare Lösung bildend. Aber schon nach einigen Minuten hat sich diese Lösung in eine Gallerte verwandelt, aus der man durch Auswaschen mit Aether ziemlich reines abiëtinsaures Calcium erhalten kann.

Auch die auf dieselbe Art erhaltene Bariumverbindung lässt sich mit Aether ausschütteln. Aus dieser Lösung scheidet sich jedoch kein festes Bariumsalz ab, sondern dieselbe lässt sich zu einem klarbleibenden Syrup eindampfen. Die reinen Salze der Abiëtinsäure quellen wohl in Aether auf, sind jedoch darin so gut wie unlöslich.

Durch Schütteln der durch Extrahiren der trocknen, rohen Harzseife mit Aether erhaltenen, ätherischen Lösung mit Wasser wird derselben abiëtinsaures Natron und die Natriumverbindung einer nicht

krystallisirbaren Säure, deren Untersuchung mich noch beschäftigt, in sehr unreinem Zustande entzogen, während die nur noch schwach gefärbte, ätherische Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers eine grosse Menge Harzöl hinterlässt. Und dieses Oel scheint die Lösung der abiëtinsauren Salze in Aether zu bewirken.

Wenn man nämlich die durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser erhaltene, wässrige Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Aether behandelt, so färbt sich dieser wohl noch, allein es finden sich keine Natriumverbindungen mehr in demselben.

A. Livache (Compt. rendus, 1878, Bd. 87, S. 249) hat beobachtet, dass die gewöhnlichen sowohl, wie auch die Harzseifen, bei Gegenwart von Stoffen, die zugleich in Seife und in Petroleum sich lösen, ein grosses Lösungsvermögen für Petroleum besitzen.

Dieses Lösungsvermögen ist der Harzseife in hohem Masse auch für Harzöl eigen. Die rohe aus dem Harzöl erhaltene Harzseifenlauge enthält grosse Mengen von Harzöl gelöst. Wird die Lauge zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein Theil des Oels ab, der Rest aber geht beim Aussalzen der Seife mit in diese über, und kann derselben, erst wenn sie völlig trocken ist, durch Aether entzogen werden.

Karlsruhe, April 1880.

---

237. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer im letzten Heft dieser Berichte XIII, 711 enthaltenen Notiz: „Ueber das vierte Mononitrophenol“ ersehe ich, dass Hr. Fittica seine frühere Behauptung über die Existenz von mehr als drei Mononitrobenzoësäuren noch immer aufrecht erhalten wissen will. Ich hatte geglaubt, dass das nicht mehr der Fall sei, sondern dass sich Hr. Fittica auch selbst von der Unhaltbarkeit seiner Hypothese überzeugt habe. Und in dieser Voraussetzung habe ich bis jetzt die Veröffentlichung einer Untersuchung unterlassen, welche ich vor beinahe zwei Jahren in Folge von Fittica's letzter Mittheilung in diesen Berichten XI, 1207, in Gemeinschaft mit Hrn. Bätke ausgeführt habe. So fest ich schon damals, auf Grund meiner eigenen beim Verarbeiten von mindestens 50 kg Benzoësäure gemachten Erfahrungen überzeugt war, dass beim Nitriren dieser Säure nach den gewöhnlichen Methoden ausser den drei bekannten Mononitrosäuren kein weiteres Isomeres entsteht, so schien es mir immerhin nicht unmöglich, dass bei der von Hrn. Fittica ausgeführten Einwirkung von Salpetersäureäther und Schwefelsäure neue Isomere, die

nicht mehr Nitroverbindungen wären, sondern vielleicht die Salpetrigsäureäther der einen oder andern Oxybenzoësäure repräsentirten, entstehen könnten. In diesem Sinne haben wir damals genau nach Fittica's Vorschrift zur Darstellung seiner sog. citronengelben Nitrobenzoësäuren vom Schmelzpunkt 142° und 135° (Journ. pr. Chem. XVII, 207, 208 und 214) seine Versuche mit Salpetersäureäther wiederholt. Es dürfte kaum angezeigt sein, hier auch die Beschreibungs des Verlauf's der Reaktion des Nähern einzugehen. In dieser Hinsicht ist gegen die Angaben Fittica's nichts einzuwenden, nur ist hervorzuheben, dass nach dem Ausfällen der nitrirten Produkte mit Wasser — wie es Fittica vorschreibt — die bleibende Lösung dem Niederschlag gegenüber so intensiv rothgelb gefärbt ist, dass gewiss ein Jeder, der sich unvoreingenommen die Sache betrachtet, zu der Ueberzeugung kommen muss, es rühre die mehr oder weniger gelbliche Färbung des Niederschlags von einem zum grossen Theil in der Lösung bleibenden Farbstoff her: Und das ist auch in der That der Fall; denn schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether aus, so hinterbleibt beim Eindunsten aus der abgehobenen, ätherischen Schicht eine intensiver, mehr röthlich gefärbte Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser zu immer heller werdenden Krystallisationen führt, während der Farbstoff immer mehr mit den Mutterlaugen entfernt wird; durch Kochen mit Thierkohle lässt sich die Masse farblos erhalten, und dasselbe ist, im Gegensatz zu Fittica's Angaben, auch mit den ursprünglich durch Fällen mit Wasser erhaltenen Säureparthieen der Fall, nur ist selbstverständlich längeres Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle nothwendig. In Betreff des Schmelzpunktes zeigen natürlich die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Nitroprodukte, wie sie direkt mit Wasser abgeschieden sind, untereinander bedeutende Abweichungen. Unterwirft man dieselben der fraktionirten Krystallisation, so erhält man für die einzelnen Fraktionen immer wieder differirende Schmelzpunkte und zwar so, dass für die ersten Krystallisationen der Schmelzpunkt steigt, bis er bei 140° (uncorr.) constant wird, während aus den letzten Mutterlaugen niedriger, meist unter 120° C., schmelzende Substanzen — allerdings in geringerer Menge — erhalten werden. Noch deutlicher tritt dieses, doch gewiss keinen Zweifel an dem Vorhandensein einer nicht homogenen Substanz lassende Verhalten hervor, wenn man nicht die ganze Masse in Wasser löst, sondern nur mit so viel Wasser immer auskocht, dass nur ein kleinerer Theil gelöst wird und die Hauptmasse im geschmolzenen Zustand ungelöst bleibt: dann kommt man mit den letzteren Parthien bald zu dem Schmelzpunkt 140° C. (nach dem von uns benutzten Thermometer der Schmelzpunkt der reinen Metanitro-

benzoësäure), während aus den einzelnen, wässrigen Lösungen Fraktionen von den verschiedensten, bis 110° C. sinkenden Schmelzpunkten erhalten werden. Aber auch alle diese niedriger schmelzenden Portionen führen schliesslich bei fortgesetztem Reinigen wieder zu Metanitrobenzoësäure, indem die den Schmelzpunkt erniedrigenden und die Färbung bedingenden Verunreinigungen in Folge des wiederholten Abpressens der Krystalle, vielleicht auch in Folge einer allmäligen Zersetzung, der sie beim wiederholten Kochen mit Wasser anheimfallen, nach und nach verschwinden.

Zur Illustration dieser Thatsachen gebe ich im Folgenden eine allgemeine, tabellarische Uebersicht über einen unserer Versuche, der mit einem nach Fittica's Vorschrift zur Darstellung der Säure vom Schmelzpunkt 135° C. gewonnenen Produkt (ich bezeichne es mit D, wie der in meiner Sammlung aufbewahrte Rest des Präparates gezeichnet ist), welches den Schmelzpunkt 134° C. besitzt, angestellt ist.

Die von der ursprünglichen Ausscheidung D abgesaugte, saure Lösung gab beim Ausschütteln mit Aether eine ätherische Lösung, aus deren Verdunstung eine Substanz resultirte, die, aus Wasser umkrystallisirt, eine orangegelbgefärbte, körnig-krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 116° C. ergab. — Bei dem oben beschriebenen Versuch wurde weder diese, noch die andern niedriger schmelzenden Portionen weiter verfolgt; wie schon erwähnt, erhält man aus ihnen durch wiederholtes Umkrystallisiren immer höher schmelzende Krystallausscheidungen, aus denen schliesslich, nach ordentlichem Reinigen mit Thierkohle, reine Metanitrobenzoësäure dargestellt werden kann. In den verschiedenen, die leichtlöslichen Substanzen enthaltenden Mutterlaugen ist Orthonitrobenzoësäure enthalten; allein die in den Gemischen den Schmelzpunkt herabdrückende und die gelbe Färbung bedingende Substanz ist jedenfalls ein (oder mehrere) anderes Produkt, dessen Isolirung nicht so einfach sein dürfte. Man wird wohl nicht fehlgreifen, wenn man in ihm durch tiefergehende Einwirkung der Salpetersäure entstandene Produkte, wie nitrirte Phenole u. s. w., vermuthet. Gelbe — ich will auch sagen, „citronengelbe“ — Krystalle vom Schmelzpunkt 128° und vom Schmelzpunkt 135° C. haben wir oft unter Händen gehabt, aber für dieselben beim Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt zu erhalten, das ist uns nie geglückt. Es charakterisiren sich diese Krystalle auf das evidenteste als unreine Substanzen! — Und zu demselben Resultat gelangt man durch die Untersuchung der aus den verschieden schmelzenden Säuregemischen dargestellten Salze. Ich halte es jedoch für überflüssig, auf die in dieser Beziehung von

D (Smp. 134°) wurde unter so viel kochendem Wasser ausgeschmolzen, dass sich etwa die Hälfte löste.

Die nicht gelöste Masse **B** wurde aus Wasser umkrystallisirt, gab Krystalle **E** (Smp. 140°).

Die Mutterlauge von **E** führte beim Eindampfen zu Krystallen **H** (Smp. 137° C.).

Die Mutterlauge von **H** hinterliess nach dem Verdunsten Masse **M** (Smp. 125° C.).

Die Säure **E**, aus Wasser umkrystallisirt, führte zu

U (Smp. 140° C.). **U**, wieder aus Wasser krystallisirt, gab

Krystalle **X** (Smp. 140° C.) gelb, durch Thierkohle entfärbt!

NB. Von den sämmtlichen, hier angeführten Produkten sind Präparate, mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet, zu einer Sammlung zusammengestellt.

Die Lösung schied beim Erkalten aus Krystalle **F** (Smp. 136° C.).

F unter Wasser ausgeschmolzen gab:

Ungelöste Masse **K** mit dem Smp. 139° C. gab beim Umkrystallisiren:

Krystalle **Q** (Smp. 139.5° C.).

Aus **Q** durch Umkrystallisiren **S** (Smp. 140° C.).

Aus **S** durch Umkrystallisiren **V** (Smp. 140° C.). — Gelb, durch Thierkohle entfärbt.

Die Mutterlauge von **K** hinterliess beim Eindampfen Masse **O** (Smp. 116° C.).

Die Lösung schied beim Erkalten ab Krystalle **L** (Smp. 136.5° C.).

Die Mutterlauge von **F** gab beim Eindampfen Krystalle **J** mit dem Smp. 118—119° C.

Die Mutterlauge von **J** gab beim Eindampfen Krystallmasse **P** (Smp. 115° C.).

Die Mutterlauge von **L** hinterliess beim Eindunsten Krystallmasse **N** (Smp. 113° C.).

L, aus Wasser umkrystallisirt, gab Krystalle **R** (Smp. 138° C.).

R umkrystallisirt lieferte Krystalle **T** (Smp. 139° C.).

T umkrystallisirt ergab Krystalle **W** (Smp. 140° C.), gelb, durch Thierkohle entfärbt.

uns ausgeführten Versuche ausführlicher einzugehen, und, so viel Zeit und Mühe uns die ganze Untersuchung gekostet hat, ich würde ihre Veröffentlichung doch am liebsten ganz unterdrückt haben, um überhaupt den Gegenstand keiner weiteren Erwähnung zu würdigen. Nachdem aber nun neuerdings von Hrn. Fittica die Sache sogar unter weiterer Ausdehnung seiner Benzolhypothese auf ein neues Nitrophenol wieder zur Sprache gebracht ist, da scheint es mir denn doch geboten, durch Mittheilung unserer, im Sinne Fittica's angestellten Versuche [1]) den endlichen Uebergang zur Tagesordnung über diesen Gegenstand zu veranlassen.

Dass Verbindungen im unreinen Zustande andere Schmelzpunkte und andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen, als sie den reinen Individuen zukommen und dass die Differenzen in dieser Beziehung je nach der Art und dem Grad der Verunreinigungen sehr bedeutende sein können, darüber wird man doch heute kein Wort mehr zu verlieren brauchen. — Und wenn eine undefenirbare, in ihren Eigenschaften bei jedem Umkrystallisiren fortwährend sich verändernde Substanz durch Hülfe einfacher Reinigungsmittel schliesslich zu einer bekannten, gut definirten Verbindung von constant bleibenden Eigenschaften führt, dann pflegt man bis jetzt in unserer Wissenschaft nicht der Auffassung zu huldigen, dass ein geheimnissvoller, höchst unbeständiger, neuer Körper sich in einen andern umgewandelt habe, sondern dann ist einfach ein unreines Präparat gereinigt worden. —

Nicht anders, als es unsere, eben kurz beschriebenen Versuche für die sogenannten citronengelben Nitrobenzoësäuren ergeben haben, steht es ganz gewiss auch mit dem vermeintlichen „vierten Nitrophenol“ und wenn das mir persönlich vorher kaum zweifelhaft war, so halte ich es jetzt durch die Untersuchung des Hrn. Natanson (diese Berichte XIII, 415) für bewiesen und darum habe ich die Mittheilung desselben mit Freuden begrüsst; demgegenüber hat Hr. Fittica sich darüber, dass von einem Andern dieser Gegenstand jetzt schon aufgenommen sei, wie über einen Eingriff in seine Rechte beschwert; wie mir scheint, mit Unrecht, und stehe ich nicht an, hier meine in diesem Falle genau entgegengesetzte Ansicht auszusprechen. Wenn Jemand eine neue Hypothese von solcher Trag-

[1]) Dabei möchte ich doch nicht unterlassen, auf die krystallographische Mittheilung des Hrn. Bodewig (diese Berichte XII, 1988) speciell aufmerksam zu machen, die mit den Worten: „Die Aether wurden gleichfalls unter sich physikalisch identisch gefunden“ schliesst und von der ich — allerdings leider irrigerweise — glaubte, dass sie die Discussion über die neuen Fittica'schen Nitrobenzoësäure beschliessen würde.

weite, wie sie der Fittica'schen Idee, wenn sie richtig wäre, zuerkannt werden müsste, in eine Wissenschaft öffentlich eingeführt und sie mit solcher Sicherheit, wie in den Aufsätzen des Journ. f. pr. Chem. 17, S. 184 und 428, aufgestellt hat, dann hat er nicht mehr das Recht, die weitere Prüfung ihrer Richtigkeit nur für sich in Anspruch zu nehmen und Anderen zu untersagen. Im Interesse der Wissenschaft liegt dann entschieden eine möglicht baldige und möglichst vielseitige Erledigung der ganzen Frage und, falls die Hypothese ihre Richtigkeit hat, kommt es doch offenbar auch dem Urheber zu Gute, wenn dieselbe auch von anderer Seite ihre Bestätigung und Unterstützung findet: An seinem Verdienst wird ihm dadurch doch gewiss Nichts geschmälert. Ja auch selbst wenn die Hypothese unrichtig ist, heischt es nicht nur das Interesse der Wissenschaft, dass dieselbe möglichst bald wieder vom Schauplatz verschwindet, sondern auch für den Urheber derselben kann es nur von Vortheil sein, wenn er mit Hülfe seiner Fachgenossen bei Zeiten von seinem Irrthum überzeugt wird, ehe er sich so tief hineingearbeitet hat, dass eine Umkehr nicht mehr ohne Misslichkeiten angeht. — In diesem Sinne möchte ich gerade alle die Fachgenossen, welche den Anschauungen des Hrn. Fittica noch irgend eine Wahrscheinlichkeit beimessen, auffordern, sich an der experimentellen Prüfung der Frage zu betheiligen. Für mich ist dieselbe erledigt.

Freiburg, April 1880.

---

238. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Cymole.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man diejenigen Derivate des Benzols, welche ausser einer Methylgruppe noch eine Propylgruppe (einerlei ob Normal- oder Isopropyl) als Seitenketten enthalten, unter dem Namen von Cymolen zusammenfasst, dann sind von den sechs möglichen Isomeren erst zwei bekannt und zwar die zwei, welche die Seitenketten in der Parastellung enthalten: das gewöhnliche Cymol und das Isocymol Jacobsen's.

In Gemeinschaft mit Hrn. Hansen und Hrn. Stüsser habe ich zunächst die beiden noch fehlenden Cymole mit dem Normalpropylrest dargestellt. Ich bezeichne dieselben einfach als Orthocymol und Metacymol, während sich für die beiden letzten Isomeren mit dem Isopropylrest, für deren Darstellung ich die Vorarbeiten auch schon in Angriff genommen habe, die Bezeichnungen Ortho- und Metaisocymol ergeben würden.

1) Orthocymol von Ad. Claus und H. Hansen.

Die Darstellung geschah nach der Fittig'schen Methode aus reinem Orthobromtoluol und Propylbromid in absolut ätherischer Lösung durch Einwirkung von Natrium. Dabei ist zu bemerken, dass das im Ganzen bequemer zu erhaltende Orthochlortoluol wegen der Consistenz seines Chloratomes zur Reaktion nicht verwendet werden kann. Auch bei Anwendung von Bromtoluol muss der Beginn der Einwirkung durch Erwärmen eingeleitet werden, denn aber ist es nöthig wieder abzukühlen und am besten lässt man nun die Reaktion bei einer Temperatur von 8—10° C. verlaufen. — Kühlt man nämlich stärker ab, so entsteht viel Dipropyl und dementsprechend bleibt Bromtoluol unverändert, hält man aber höhere Temperatur ein, so entstehen, wie es scheint, grössere Mengen Orthoditolyl [1]) neben Dipropyl. — Der nach beendigter Reaktion abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird am besten, um die letzten Spuren von Bromtoluol zu entfernen, einige Mal über Natrium destillirt, und man erhält dann bei der fraktionirten Destillation das neue Orthocymol als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, die constant bei 181—182° C. (unc.) siedet. — Bei der Analyse wurde gefunden: C = 89.36 pCt. und 89.40 pCt., H = 10.74 pCt. und 10.85 pCt.; für $C_{10}H_{14}$ berechnet: C = 89.55 pCt., H = 10.45 pCt. Zwei im Hofmann'schen Apparat ausgeführte Dampfdichtebestimmungen führten, auf Wasserstoff bezogen, zu den Zahlen: D = 66.68 und 66.8, also zur Molekulargrösse 133.3, während sich für die Formel $C_{10}H_{14}$ berechnet: D = 67, Mol. = 134.

Wir haben mit dem neuen Kohlenwasserstoff zunächst die Sulfonirung ausgeführt, weil dadurch wohl am einfachsten die Charakterisirung desselben dem Paracymol gegenüber gegeben ist. Das Orthocymol liefert beim Behandeln mit reinem Schwefelsäurehydrat 2 Sulfonsäuren, die durch ihre Barytsalze leicht zu trennen sind — das eine Barytsalz ist in Wasser schwerer löslich und krystallisirt leicht in glänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen, das andere ist in Wasser sehr leicht löslich und kann nicht krystallisirt, sondern nur als eine zähe, leimartig gelatinirende Masse erhalten werden. — Die Säure des ersteren entsteht vorwiegend bei der Einwirkung der Schwefelsäure in niedriger Temperatur und wird durch Erhitzen in die zweite Sulfonsäure, welche das leichtlösliche Barytsalz liefert, übergeführt.

[1]) Während reines Orthobromtoluol durch Natrium fast gar nicht angegriffen wird, scheint hiernach die Ueberführung desselben in Orthoditolyl zu gelingen, wenn die Reaktion durch Gegenwart eines andern Bromids eingeleitet wird. — Ich lasse eben auf Darstellung grösserer Mengen dieses Ditolyls arbeiten und hoffe auch über das noch unbekannte Metaditolyl bald Näheres mittheilen zu können.

Je 2 g Orthocymol wurden mit Schwefelsäure behandelt:

1) Bei Zimmertemperatur ergaben 1.84 g krystallisirtes Bariumsalz 1.46 g leichtlösliches Bariumsalz.

2) Auf dem Wasserbad ergaben 0.9 g krystallisirtes Bariumsalz 2.4 g leichtlösliches Salz.

3) Bei 180° C. ergaben 0.76 g krystallisirtes Salz 3.04 g leichtlösliches Salz.

Wir unterscheiden die beiden Säuren vorläufig durch die Bezeichnung α und β und können einstweilen folgendes Nähere angeben:

Beide Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden.

Das α-orthocymolsulfonsaure Barytsalz krystallirt in den oben beschriebenen Formen mit 1 Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.11 pCt. und 3.01 pCt.	3.09 pCt.
Ba	24.46 - - 24.44 -	24.33 - [1]).

α-orthocymolsulfonsaures Kupfer ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grünen, feinen Nadeln, die beim Trocknen im Luftbad dunkelgrün werden, ohne zu schmelzen und dabei 4 Moleküle Wasser verlieren.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12.90 pCt. und 12.94 pCt.	12.82 pCt.
Cu	12.79 - - 12.68 -	12.97 - [1]).

Das Kalisalz der α-Säure bildet schöne, glänzende, zu Gruppen vereinte, rhombische Krystalle, die $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.52 pCt. und 3.33 pCt.	3.45 pCt.
K	15.36 - - 15.39 -	15.51 - [2]).

Von der β-Orthocymolsulfonsäure konnte bis jetzt kein Salz krystallisirt erhalten werden. Die beim Entwässern der lufttrocken erscheinenden Salzmassen erhaltenen Zahlen können demnach für die Ableitung eines event. Wassergehaltes nicht massgebend sein. — Analysirt wurde das Barytsalz und das Kupfersalz.

	Gefunden	Berechnet
Ba	24.26 pCt.	24.34 pCt. [2])
Cu	12.17 -	12.97 - [2]).

Auch das Chlorid der β-Säure, das leicht aus den Salzen durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entsteht und durch Aufnehmen mit Aether gereinigt wird, konnten wir nicht krystallisirt erhalten. Es bildet eine syrupartig bleibende Masse, die einen intensiven, an Hollunderblüthen erinnernden Geruch besitzt.

---

[1]) Für das entwässerte Salz.

[2]) Für das wasserfreie Salz.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Das aus diesem Chlorid durch Umsetzung mit Ammoniak dargestellte β-Orthocymolsulfamid aber krystallisirt sehr schön, und zwar aus ätherischer Lösung in kleinen, glänzenden Täfelchen, aus Wasser dagegen in langen, äusserst feinen, zerbrechlichen Nädelchen.

2) Metacymol von Ad. Claus und Th. Stüsser.

Zur Darstellung des zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs nöthigen Metabromtoluols wurde die gewöhnliche Methode (durch die bromirten Acetylverbindungen des Ortho- und Paratoluidins) angewendet. Ohne hier des Näheren auf die verschiedenen Erfahrungen einzugehen, welche wir beim Verarbeiten grösserer Mengen auf diesem recht weitläufigen Wege zu machen Gelegenheit hatten, sei nur hervorgehoben, dass uns die Anwendung von Paratoluidin der von Orthotoluidin vorzuziehen zu sein scheint, insofern für das erstere die Reaktionen glatter verlaufen und die Ausbeuten reichlichere sind. — Die Einwirkung des Natriums auf die ätherische Lösung der Mischung von Metabromtoluol und Brompropyl erfolgt mit Leichtigkeit und muss, im Gegensatz zu dem für das Orthobrombenzol Beobachteten, um ein gutes Resultat zu geben, ganz unter guter Abkühlung auf 0° C. geleitet werden. — Der nach beendigter Reaktion abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird noch einige Mal über Natrium destillirt und denn durch fraktionirte Destillation gereinigt. — Das so erhaltene Metacymol siedet constant 176—177.5° C. und ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischen Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde bei 16° C. gefunden = 0.863. — Die Analysen ergaben:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	89.47	89.28	89.52 pCt.	89.55 pCt.
H	10.52	10.46	10.50 -	10.45 - .

Zwei nach der Hofmann'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben für die Molekulargrösse die Zahlen 133.7 und 133.9. (Berechnet 134.)

Das Metacymol wird von reinem Schwefelsäurehydrat beim gelinden Erwärmen leicht gelöst, und es entstehen auch aus ihm zwei Sulfonsäuren, die sich leicht durch ihre Barytsalze trennen lassen. — Das schwerlösliche Barytsalz — wir bezeichnen die ihm zu Grunde liegende Säure mit α, die andere mit β — scheidet sich beim Eindampfen der verdünnten Lösung in kleinen Blättchen auf der Oberfläche aus und scheint in kaltem und heissem Wasser gleich schwer löslich zu sein: 100 g Lösung, bei 17° C. gesättigt, enthielten 1) 0.4223 g, 2) 0.4255 g lufttrockenes Salz.

Das leichtlösliche, also das β-Metacymolsulfonsaure Barytsalz krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in Nadeln. Bei 16° C. gesättigte Lösung enthielt in 100 g 1) 3.70 g, 2) 3.71 g lufttrockenes Salz. Seine Löslichkeit ist also bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich genau die neunfache von der des α-Sulfonsauren Salzes. — Interessant ist, dass beide Salze mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiren.

α-Metacymolsulfonsaurer Baryt.

	Gefunden			Berechnet
Ba	23.81	23.40	23.51 pCt.	23.55 pCt. [1])
H_2O	3.05	—	— -	3.1 - .

β-Metacymolsulfonsaurer Baryt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	23.51 pCt.	23.44 pCt. [1])
H_2O	3.34 -	3.02 - .

Ob auch hier, wie bei den Orthocymolsulfonsäuren, die α-Säure vornehmlich bei niederer, die β-Säure vornehmlich in höherer Temperatur entsteht, und die erstere durch Erhitzen in die zweite übergeht, haben wir bis jetzt noch nicht experimentell entscheiden können. Die Erledigung dieser Frage, wie überhaupt die eingehendere Untersuchung der β-Säure müssen wir uns zunächst noch vorbehalten. Bislang haben wir immer die α-Säure in vorwiegender Menge erhalten und uns also vor der Hand auf deren näheres Studium beschränkt. — Die ausser dem Barytsalz von uns dargestellten Verbindungen sind:

α-metacymolsulfonsaures Kupfer, durch Zerlegen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten, krystallisirt in prachtvollen, grünen, hexagonalen (?) Tafeln, die 4 Moleküle Wasser enthalten, und durch Entwässern zu einem weissen Pulver zerfallen.

	Gefunden		Berechnet
Cu	11.24	11.14 pCt.	11.23 pCt. [2])
H_2O	12.7	12.46 -	12.83 - .

Das Bleisalz krystallisirt in kleinen, undeutlichen Krystallen, die 3 Moleküle Wasser enthalten.

	Gefunden		Berechnet
Pb	29.33	30.05 pCt.	30.11 pCt. [2])
H_2O	7.90	7.45 -	7.86 - .

Das Kalksalz, kleine prismatische Kryställchen mit 2 Molekülen Wasser.

	Gefunden		Berechnet
Ca	7.2	7.86 pCt.	7.96 pCt. [2])
H_2O	7.53	7.36 -	7.13 - .

[1]) Für das nicht entwässerte Salz.
[2]) Für das nicht entwässerte Salz gefunden und berechnet.

Das Kalisalz, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln oder Säulen, die wasserfrei sind.

0.3328 g verlor beim Erhitzen auf 190° C. 0.0007 g.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf die entwässerten Salze auffallender Weise nur höchst schwierig ein. Zur Darstellung des Sulfonchlorids mussten wir entweder im eingeschmolzenen Rohr und zwar bis auf 140° C., oder über freiem Feuer mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss von Phosphorpentachlorid erhitzen. — Das α-Metacymolsulfonchlorid krystallisirt aus Aether in Nadeln, die bei 175° C. schmelzen. — Bisher sind nur zwei Chlorbestimmungen ausgeführt, die 15.20 pCt. und 15.24 pCt. Chlor ergeben haben. Berechnet 15.26 pCt. Chlor. — Das aus diesem Chlorid dargestellte Amid scheint nicht zu krystallisiren.

3) Paracymol und Schwefelsäure von Ad. Claus und C. Cratz.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen, wonach beim Sulfoniren des Ortho- und Metacymols stets zwei (vielleicht unter Umständen noch mehr) Sulfonsäuren gebildet werden, mussten dem gegenüber, dass beim Sulfoniren des Paracymols von so vielen verschiedenen Forschern, die diese Reaktion zu verschiedenen Zeiten ausgeführt haben, immer nur eine Sulfonsäure erhalten worden ist, nicht wenig auffallend erscheinen. — Obgleich mir nun wirklich von vorneherein die Aussicht, bei der Sulfonirung des gewöhnlichen Cymols nach den so vielfältigen, darüber angestellten Untersuchungen noch etwas Neues finden zu können, äusserst zweifelhaft zu sein schien, so hielt ich es doch für nöthig, die Sache noch einmal zu prüfen. — Ich habe also in Gemeinschaft mit Hrn. Cratz die Untersuchung des Paracymols in dieser Richtung wieder aufgenommen; und in der That haben wir sofort gefunden, dass wirklich immer zwei Sulfonsäuren beim Behandeln des Cymols mit Schwefelsäure entstehen. Neben der bis jetzt bekannten, nunmehr als α-Paracymolsulfonsäure zu bezeichnenden Säure entsteht — bei der Einwirkung der Schwefelsäure in niederer Temperatur allerdings nur in geringerer, aber doch immerhin in eigentlich nicht zu übersehender Menge — stets noch eine zweite Sulfonsäure, die durch ein bedeutend leichter lösliches Barytsalz charakterisirt ist und die bei der Einwirkung der Schwefelsäure in höherer Temperatur in grösserer Menge entsteht, also, wie es scheint, — in Uebereinstimmung mit so manchen ähnlichen Thatsachen — beim Erhitzen aus der α-Säure gebildet wird. — Mit der näheren Untersuchung dieser β-Paracymolsulfonsäure sind wir augenblicklich noch beschäftigt.

Im Anschluss an diese Notiz möchte ich noch erwähnen, dass ich auch die beiden Naphtole in Betreff ihres Verhaltens gegen

Schwefelsäure, in Gemeinschaft mit Hrn. Oehler und Hrn. Zimmermann, in Untersuchung gezogen habe und auch nach anderen Richtungen hin mein Augenmerk auf solche Reaktionen gerichtet habe, welche einen Einblick in die Verhältnisse zu gestatten versprechen, unter denen der Uebergang des einen Isomeren in ein Anderes, resp. das Auftreten des Einen an Stelle des Andern erfolgt. Es ist noch nicht so lange her, dass wir in unserer Wissenschaft danach trachteten, die Gesetzmässigkeiten aufzufinden, nach denen die Substitutionsvorgänge im Allgemeinen principiell erfolgten und es ist ja z. B. vielfach darüber gestritten worden, in welche Beziehung zu einem bereits vorhandenen Halogenatom ein neu einzuführendes anderes Halogenatom oder sonstiges Substituens treten müsste. Wie uns die Thatsachen gelehrt haben, arbeitet aber die Natur nach so einfachen Schablonen nicht, vielmehr scheinen bei solchen Reaktionen immer so viel Isomere, als überhaupt entstehen können, auch gebildet zu werden und es scheint, wenigstens bis zu einem gewissen Grad, wesentlich von äusseren Umständen abzuhängen, welche der möglichen Produkte in vorwiegender Menge auftreten; dass wir bis jetzt im Ganzen nur in sehr wenigen Fällen (wie z. B. beim Mononitriren der Benzoësäure) das Auftreten aller möglichen Isomeren nachzuweisen im Stande sind, dürfte denn wohl auf den Umstand zurückgeführt werden, dass eben einzelne dieser Produkte in ganz untergeordneter Menge erzeugt werden, so dass ihre Isolirung nur beim Arbeiten mit grossen Mengen ermöglicht würde.

In diesem Sinne also hoffe ich, durch Verfolgung der verschiedensten Rektionen allmählich zu einer Endscheidung zu kommen. Und wenn ich schon jetzt, bei dieser Gelegenheit, darauf hinweise, dass solche Untersuchungen im hiesigen Institute unternommen sind und weiter ausgedehnt werden, so will ich damit nicht etwa Andere von ähnlichen Arbeiten abschrecken. Im Gegentheil scheint mir eine gewisse Concurrenz in diesem Falle wünschenswerth, nur würde es sich vielleicht empfehlen, um unliebsamen Collisionen vorzubeugen, ein gegenseitiges Einverständniss zu erzielen.

4) Oxydation von Bibromcymol von Ad. Claus und C. Wimmel. Wir haben ein Bibromcymol, das von Hrn. Wimmel auf Veranlassung des Hrn. v. Gerichten zuerst im Erlanger Laboratorium aus dem gewöhnlichen Cymol durch Behandeln mit Jod und Brom in der Kälte erhalten war, etwas näher und zwar zunächst in Betreff der aus ihm entstehenden Oxydationsprodukte untersucht. — Die Sache bot insofern ein besonderes Interesse, als bekanntlich vor einiger Zeit von Hrn. v. Gerichten (diese Berichte XI, 364) durch ein Beispiel die auffallende Thatsache belegt wurde, dass nach Einführung eines Halogenatoms an eine bestimmte Stelle im

Benzolkern die Oxydation der fetten Seitenketten nicht mehr nach der gewöhnlichen Regel verläuft, wie sie für die Benzolderivate mit fetten Seitenketten von grösserem Kohlenstoffgehalt als giltig angesehen wurde, dass also — um den Fall direkt aber ohne jede hineingezogene Hypothese auszudrücken, — aus dem einen Monochlorcymol ein Oxydationsprodukt mit dem ganzen Kohlenstoffgehalt erhalten werden kann, während bei der Oxydation des andern Chlorcymols ganz normal gleich die Propylseitenkette bis auf Kohlenstoffatom, das am Benzolkern — sei es nun als CH_3 oder als CO_2H — bleibt, abgelöst wird. — In der That ist es uns gelungen, auch aus dem Bibromcymol eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül zu erhalten und zwar sowohl durch Oxydation mit Chromsäure, wie mit Salpetersäure.

Das Bibromcymol, über dessen Darstellung Hr. Wimmel an anderem Orte ausführlich referiren wird, ist im reinen Zustande eine farblose und geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt 272° C. (uncorr.) und dem specifischen Gewicht 1.596, die bei 14° C. nicht erstarrt. — Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
C	41.23 pCt.	41.05 pCt.	41.10 pCt.
Br	54.77 -	54.76 -	54.79 -
H	4.19 -	4.22 -	4.11 - .

Das Bibromcymol zeigt sich oxydirenden Mitteln gegenüber im Ganzen recht schwer zugänglich: Salpetersäure von der Verdünnung, wie sie Cymol leicht oxydirt, übt auch bei tagelangem Kochen eine kaum nennenswerthe Einwirkung aus. Ebenso muss man mit gewöhnlichem Chromsäuregemisch und mit übermangansaurem Kali schon tagelang kochen, um eine bemerkbare Verminderung des zur Reaktion gebrachten Oeles wahrzunehmen; ein fassbares Oxydationsprodukt entsteht aber dabei nicht, vielmehr scheint vollständige Verbrennung zu erfolgen. — Bessere Resultate giebt die Anwendung von reiner Chromsäure in Eisessiglösung. Es wird freilich auch dabei immer ein beträchtlicher Theil des Bibromcymols gänzlich zerstört, aber man erhält doch dabei, wenn auch in mässiger Ausbeute, im reinen Zustand eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, die also entweder als eine Bibromparapropylbenzoësäure, oder als eine Bibromparatoluolpropionsäure anzusprechen ist. — Dieselbe bildet glänzende, weisse Nadeln, die besonders schön und gross aus verdünnter Essigsäure krystallisiren. — Sie lösen sich etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und schmelzen bei 152—153° C. (uncorr.) und sublimiren unzersetzt. — Beim Behandeln der Lösung in Eisessig mit Chromsäure, erfolgt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und unter Kohlensäureentwicklung nach und

nach vollständige Oxydation; deshalb muss bei der Darstellung die Oxydation vorsichtig geleitet werden.

Die Analysen bestätigten die oben gegebene Formel $C_{10}H_{10}Br_2O_2$:

	Gefunden		Berechnet
C	37.32 pCt.	37.22 pCt.	37.27 pCt.
Br	49.78 -	49.72 -	49.69 -
H	3.45 -	3.34 -	3.10 - .

Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und krystallisiren schön. Das Barytsalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser:

	Gefunden		Berechnet
H_2O	6.50 pCt.	— pCt.	6.48 pCt.
Ba	17.44 -	17.48 -	17.58 -
	im entwässerten Salz		
Ba	16.34 pCt.	16.50 pCt.	16.44 -
	im wasserhaltigen Salz.		

Dieselbe Säure erhält man auch durch Einwirkung von concentrirterer Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure und 1½ Theil Wasser), wenn man den Process nach etwa 20stündigem Kochen unterbricht: Sie ist aber dann begleitet von wenigstens noch 2 andern Säuren, von denen die eine noch nicht genauer untersucht, vielleicht Bibromparatoluylsäure, die andere aber die gleich näher zu beschreibende Säure von der Zusammensetzung einer Bibromterephtalsäure ist.

Kocht man nämlich ein Gemenge, in dem auf 10 Theile Bibromcymol, 60 Theile Salpetersäure und 120 Theile Wasser kommen, so lange, bis alles Oel oxydirt ist, dann erhält man fast rein eine Säure, welche aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in weissen, atlasglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 320° C. noch nicht schmelzen. In höherer Temperatur scheint sie allerdings zu schmelzen, allein dabei tritt unter theilweiser Zersetzung Sublimation ein. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, ebenso in Eisessig und beim Kochen mit Essigsäure. In heissem Wasser ist sie nur wenig, in kaltem gar nicht löslich; Benzol und Ligroin nehmen nur wenig auf.

Die Analysen führen zur Formel einer Bibromphtalsäure, $C_8H_4Br_2O_4$:

	Gefunden		Berechnet
C	29.77 pCt.	29.74 pCt.	29.63 pCt.
Br	49.85 -	49.71 -	49.39 -
H	1.50 -	1.58 -	1.23 - .

Es ist demnach die Säure als eine Bibromterephtalsäure anzusprechen. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich und werden kaum in deutlichen Krystallen erhalten; das Barytsalz krystallisirt am besten aus alkoholischer Lösung in kleinen Nadeln, die bei 150° C. getrocknet, noch 1 Molekül Wasser enthalten, das sie erst in höherer Temperatur abgeben. Gefunden wurde in der bei 150° getrockneten Substanz 28.52 pCt. — 28.91 pCt. — 28.51 pCt. Ba — wäh-

rend die Formel $Ba.C_8H_9BrO_2$ 28.72 pCt. Ba verlangt. Aus Wasser erhält man es in undeutlichen Krystallhäuten, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

Die Untersuchungen über beide Säuren werden fortgesetzt und ebenso ist eine andere Versuchsreihe in Angriff genommen, die Aufschluss über die Stellung der Bromatome zunächst im Bibromcymol geben soll. — Um irgend wie sichere, theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen, dürfte es angezeigt sein, erst noch ähnliche Reaktionen mit andern Benzolderivaten mit kleineren und grösseren Seitenketten zu verfolgen. Und dazu dürften sich besonders auch die, im Vorstehenden beschriebenen, neuen Cymole, wie auch das Isocymol Jacobsen's eignen — durch die verhältnissmässig nicht geringe Leichtigkeit, mit der unsere Bibromphtalsäure aus dem Bibromcymol bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht, dürften vorläufig einige „über den schützenden Einfluss negativer Atome auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffresten im Benzolkern" gemachte Speculationen in ihrer Allgemeinheit ziemlich haltlos geworden sein.

Freiburg i. Br., 24. April 1880.

---

239. A. Lipp: Ueber einige Derivate des Isobutylaldehyds.

(Eingegangen am 29. April 1880.)

Wird Ammoniak in eine Lösung von reinem, bei 62—63° siedenden Isobutylaldehyd in dem doppelten Gewicht Aether geleitet, so tritt geringe Erwärmung ein und bald trübt sich die Flüssigkeit, indem sich Wasser abscheidet. Giesst man nach vollständiger Sättigung mit Ammoniak die über dem Wasser befindliche Lösung ab und lässt bei niederer Temperatur den Aether verdunsten, so bilden sich ziemlich grosse, stark glänzende Krystalle, welche nach den Mittheilungen des Hrn. Prof. C. Haushofer dem hexagonalen System angehören. Nach dem Befreien von der Mutterlauge und Trocknen über Aetzkalk sind sie vollständig rein.

Da bei der Bildung dieser Verbindung Wasser ausgetreten war, so konnte man vermuthen, dass sie eine dem Hydrobenzamid analoge Zusammensetzung hätte. Die Analyse der Produkte einer grösseren Zahl von Darstellungen führte aber zu der unerwarteten Zusammensetzung $C_{28}H_{62}ON_6$; es war also nicht aller Sauerstoff mit Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser ausgetreten. Die Menge des Wassers wurde bestimmt und entsprach der aus der Formelgleichung

$$7\,C_4H_8O + 6\,NH_3 = (C_4H_8)_7ON_6H_6 + 6\,H_2O$$

berechneten Quantität.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man den Aldehyd allmählig zu concentrirtem, wässrigen Ammoniak hinzusetzt, so dass das letztere beständig im Ueberschuss vorhanden ist.

Die Krystalle schmelzen ohne Zersetzung bei 31 — 32° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. In Wasser lösen sie sich sehr schwer zu einer alkalisch reagirenden Lösung, sehr leicht löslich sind sie aber in Aether, Alkohol und Petroleumäther löslich. Von verdünnten Säuren wird die Verbindung in der Kälte rasch gelöst, indem sie dabei in Aldehyd und das betreffende Ammoniaksalz zerfällt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt dieser Körper bei der trockenen Destillation. Die geschmolzene Masse entwickelt bei 90° Ammoniak, bei 100° destillirt eine trübe, wässrige Flüssigkeit, bis 150° geht eine ammoniakalisch- und scharf riechende Verbindung über, welche nach dem Trocknen grösstentheils zwischen 145 — 147° unter 715 mm Barometer siedet und eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellt, die sich schwer in Wasser, aber leicht in Säuren auflöst. Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_8H_{15}N$ ausgedrückt.

Pfeiffer [1]) theilte im Jahre 1872 mit, ohne inzwischen Näheres zu berichten, dass bei der Einwirkung von Salzsäure und Cyanwasserstoff auf die Verbindung des Isobutylaldehyds mit Ammoniak, die er aber nicht näher untersucht hat, eine Verbindung entstehe, welche wahrscheinlich mit der von Clark und Fittig aus Bromvaleriansäure dargestellten Amidosäure identisch sei. Als Uebergangsprodukte von der Ammoniakverbindung zu der Amidosäure treten hier jedenfalls die entsprechenden Verbindungen auf, wie sie durch die Untersuchungen von Erlenmeyer und Sigel [2]) über Oenanthol einerseits und jene von Passavant, mitgetheilt von Erlenmeyer [3]), über Aethylaldehyd andererseits bekannt sind.

Gleichzeitig mit der Bildung des Amidoisovaleronitrils muss bei der Einwirkung von Blausäure auf die Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds auch Hydroxyisovaleronitril entstehen, entsprechend folgender Gleichung:

$$(C_4H_8)_7ON_6H_6 + 7\,HCN = 6\,C_4H_8NH_2CN + C_4H_8OHCN.$$

Und es liess sich erwarten, dass als Zersetzungsprodukt des Amidonitrils das Imidoisovaleronitril auftreten werde. In der That sind auch diese drei Verbindungen die einzigen Reaktionsprodukte von wässriger Cyanwasserstoffsäure auf das neue Aldehydderivat.

Setzt man zu der Ammoniakverbindung etwas mehr als die berechnete Menge 30procentiger Blausäure und kühlt mit Wasser, so

---

[1]) Diese Berichte V, 609.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 177, 102.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 200, 120.

erhält man eine obenauf schwimmende Oelschicht, welcher durch Schütteln mit 5 procentiger Salzsäure das gebildete Amidoisovaleronitril entzogen werden kann, während das Imidovaleronitril und das Hydroxynitril von Salzsäure keine Veränderung erleiden und deshalb mit Aether ausgezogen werden können.

Wird die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so lässt sich das Amidoisovaleronitril mit Aether ausziehen. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die mit Chlorcalcium entwässerte, ätherische Lösung erhält man dann eine Ausscheidung von salzsaurem Amidoisovaleronitril, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Aether rein ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sowie in absolutem Alkohol.

Mit Platinchlorid bildet es eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung:

$$(C_4 H_8 NH_2 CNHCl)_2 PtCl_4.$$

Das aus der salzsauren Verbindung mit Ammoniak abgeschiedene und mit Aether ausgezogene, freie Amidoisovaleronitril bildet ein gelblich gefärbtes, alkalisch reagirendes Oel, das beständig Ammoniak verliert und in Imidoisovaleronitril übergeht.

$$2\,\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{C_3H_7}{|}}{CH}}NH_2 = \underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{C_3H_7}{|}}{CH}}\cdots N\cdots \underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{C_3H_7}{|}}{CH}} + NH_3.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H$$

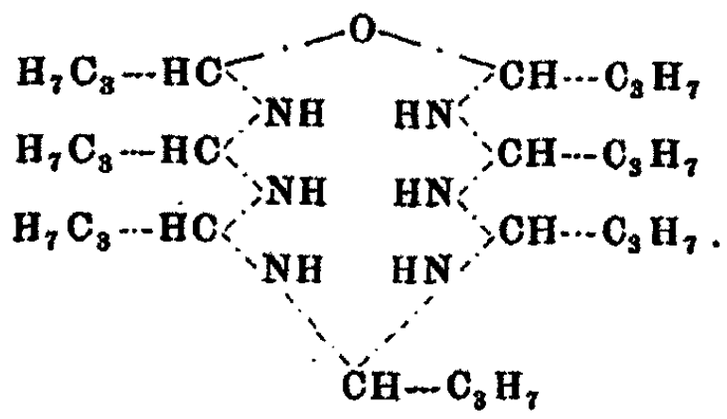
Letzteres erhielt ich auch mit Hydroxyisovaleronitril gemengt, wie oben angegeben. Es lässt sich von diesem trennen, indem man in die mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung der beiden Nitrile Chlorwasserstoffgas einleitet, wodurch die salzsaure Verbindung des Imidovaleronitrils sich ausscheidet, während das Hydroxyisovaleronitril in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des salzsauren Imidoisovaleronitrils mit trockenem Aether stellt dieses ein weisses Pulver dar, welches aus salzsäurehaltigem, wasserfreiem Alkohol in glänzenden Kryställchen sich ausscheidet. In Wasser ist es unlöslich, wird aber dadurch in Salzsäure und freies Imidoisovaleronitril zersetzt; auch von feuchtem Aether wird es zersetzt, indem sich das freie Imidoisovaleronitril in dem Aether auflöst; von trockenem Aether wird es nicht verändert.

Versetzt man salzsaures Imidoisovaleronitril mit wässrigem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel zurück, aus welchem sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure durchsichtige, prismatische Krystalle ausscheiden. Nach dem Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren aus Aether werden lange Nadeln erhalten, welche bei 51° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Aus dem von diesen Krystallen getrennten Oel scheidet sich auch nach längerem Stehen keine feste Verbindung mehr aus. Das anscheinend homogene, salzsaure Imidonitril gibt also durch die Behandlung mit Ammoniak zwei verschiedene Verbindungen, eine feste, krystallisirende und eine ölige; beide liefern aber bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{10}H_{17}N_3$ stimmen, es scheint daher, dass zwei isomere Imidoisovaleronitrile existiren.

Nach dem Abdestilliren des vom salzsauren Imidonitril abfiltrirten Aethers bleibt das Hydroxysovaleronitril in der nach obiger Gleichung berechneten Menge als ein etwas dunkel gefärbtes Oel zurück, das beim Kochen mit Salzsäure in eine Hydroxyvaleriansäure übergeht, die nach äusseren Eigenschaften, sowie nach dem Verhalten und der Zusammensetzung des Zinksalzes mit der von Clark und Fittig[1]), sowie von Schmidt und Sachtleben[2]) dargestellten identisch ist.

Nach der Art der Bildung, nach der analytischen Zusammensetzung und nach dem mitgetheilten Verhalten des krystallisirten Produktes der Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylaldehyd kommt demselben sehr wahrscheinlich die folgende Constitution zu:



Zum Schluss will ich noch mittheilen, dass das Hydroxyisovaleronitril auch glatt beim Zusammenbringen von absoluter Blausäure mit reinem Isobutylaldehyd gebildet wird.



Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, welche leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser löslich ist. Von starker Salzsäure wird sie leicht unter Erwärmung aufgelöst. Beim Erhitzen für sich tritt Zersetzung in Aldehyd und Blausäure ein.

Weitere Mittheilungen werden bald nachfolgen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, d. 26. April 1880.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 199.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 193, 87.

240. A. Ladenburg: Die Alkaloide aus Belladonna, Datura, Hyoscyamus und Duboisia [1]).

(Eingegangen am 30. April.)

Meine früheren Angaben über die natürlich vorkommenden und mydriatisch wirkenden Alkaloide kann ich heute bis zu einem gewissen Grad vervollständigen und ich danke dies zumeist der Freundlichkeit des Hrn. Merck, der mir eine Reihe von Präparaten zur Verfügung stellte, welche das wesentlichste Material zu dieser Untersuchung bildeten.

Atropa Belladonna enthält mindestens zwei Alkaloide, welche ihres verschiedenen specifischen Gewichts wegen, zunächst als schweres und leichtes Atropin bezeichnet werden mögen.

Das schwere Atropin ist das unter dem Namen Atropin bekannte Alkaloid, welches Meyn zuerst rein dargestellt hat und für welches Liebig die richtige Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ auffand. Es ist durch ein bei 135—137° schmelzendes, glanzloses Goldsalz charakterisirt, welches bereits v. Planta rein in Händen hatte. Kraut und Lossen haben ziemlich gleichzeitig die Spaltungsprodukte desselben aufgefunden und mir ist im vorigen Jahr gelungen, es aus diesen zu regeneriren.

Das leichte Atropin schmilzt bei 107°, bildet ein kaum krystallinisches, leichtes Pulver, liefert beim Umkrystallisiren kleine Nadeln und lässt sich leicht in das bei 159° schmelzende Goldsalz verwandeln, dessen Goldbestimmung folgende Werthe ergab:

	Ber. f. $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl, $AuCl_3$	Gefunden
Au	31.23	31.18.

Dieses Alkaloid muss demnach als mit dem Hyoscyamin identisch angesehen werden.

Die Frage, ob auch Belladonnin damit identisch ist, habe ich, um die Arbeiten Anderer nicht zu stören, nicht in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Datura stramonium enthält auch zwei Alkaloide, die zunächst wieder als schweres und leichtes Daturin unterschieden werden mögen. Bei dieser Pflanze herrscht im Gegensatz zur Belladonna das leichte Alkaloid wesentlich vor.

Das schwerer lösliche, schwere Daturin schmilzt bei 113.5—114° und muss als ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin betrachtet werden.

Es liefert zunächst ein zwischen 135° und 150° schmelzendes, schwach glänzendes Goldsalz, aus dem man durch wiederholtes, sechsfaches Umkrystallisiren unter Vernachlässigung der Mutterlauge reines

[1]) Der franz. Akademie den 12. April mitgetheilt.

Hyoscyamingold vom Schmelzpunkt 158—160° darstellen kann. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes gewinnt man durch Eindampfen nahezu reines Atropingoldchlorid (Schmelzp. 135—140).

Wird das schwere Daturin mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so lässt sich daraus reines Atropin isoliren; das so gewonnene Alkaloid schmilzt bei 113.5—114.5° und liefert ein glanzloses, bei 135—139° schmelzendes Goldsalz.

Der hierdurch geführte Nachweis von Atropin in Datura stramonium giebt eine Erklärung für die kürzlich von Schmidt gemachten Angaben [1]).

Das leichte Daturin ist das von Meyer und mir untersuchte Alkaloid, für welches wir die Identität mit Hyoscyamin nachweisen konnten [2]).

Auch der Hyoscyamus enthält zwei Alkaloide, welche jetzt als krystallinisches und amorphes Hyoscyamin unterschieden werden.

Ueber das krystallinische Hyoscyamin, das ich kurzweg Hyoscyamin nenne, habe ich eine ziemlich ausführliche Untersuchung gemacht, deren wesentliche Resultate der Gesellschaft bereits bekannt sind [3]). Es unterscheidet sich namentlich durch sein bei 159° schmelzendes, in glänzenden Blättern krystallisirendes Goldsalz, welches in kochendem Wasser nicht schmilzt, von dem Atropin, welches ein in siedendem Wasser schmelzendes, glanzloses Goldsalz liefert. Die Löslichkeit des Hyoscyamingolds in Wasser von 60° ist wesentlich kleiner, als die des Atropingoldchlorids. Das Hyoscyamin schmilzt bei 108.5° das Atropin bei 113.5—114.5°. Das erstere scheidet sich aus seinen Lösungen bisweilen als Gallerte ab, und ist in ganz reinem Zustand nur in kleinen Nadeln zu erhalten. Nach Versuchen meines Collegen Hrn. Prof. Völkers ist die mydriatische Wirkung des Hyoscyamins mit der des Atropins im Allgemeinen identisch, in gewissen Fällen scheint aber das Hyoscyamin anders als Atropin zu wirken, wie man dies aus der Verwendung des Duboisins schliessen darf, dessen Identität mit Hyoscyamin ich schon erwiesen habe [4]). Nach Hellmann ist auch die sonstige physiologische Wirkung des Hyoscyamins der des Atropins durchaus ähnlich.

Das amorphe Hyoscyamin, das im Handel als braunes, zähes Harz vorkommt, enthält ein bisher unbekanntes Alkaloid, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Es ist durch ein sehr schönes Golddoppelsalz charakterisirt, das sich vom Atropin- und Hyoscyamingoldchlorid durch seinen viel höheren Schmelzpunkt und durch die

---

[1]) Diese Berichte XIII, 370.
[2]) Diese Berichte XIII, 880.
[3]) Diese Berichte XIII, 109, 254 und 607.
[4]) Diese Berichte XIII, 257.

Krystallform unterscheidet. Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Alkaloids werde ich demnächst berichten.

Aus Duboisia myoporoides habe ich nur ein einziges Alkaloid isoliren können, dessen Identität mit Hyoscyamin ich schon früher erwiesen habe [1]).

241. Wilhelm Koenigs: Synthesen des Chinolins.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. April.)

Die glatte und elegante Ueberführung des Hydrocarbostyrils in Chinolin, welche Baeyer vor einiger Zeit gelungen ist (Diese Berichte XII, 460 u. 1320), hat die bis dahin gänzlich unbekannte Constitution dieser Base mit einem Schlage aufgeklärt. Andere Darstellungsmethoden können neben dieser nur dann noch in Betracht kommen, wenn sie, von leichter zu beschaffenden Verbindungen ausgehend, in einfacher und ergiebiger Weise Chinolin liefern. Seit der Auffindung meiner ersten Chinolinsynthese aus Allylanilin habe ich mich bemüht diese Methode durch eine bequemere zu ersetzen und ich sehe mich veranlasst die in dieser Richtung erhaltenen Resultate jetzt mitzutheilen, da Herr Skraup in einer der Wiener Akademie (Sitzung vom 8. April) vorgelegten, vorläufigen Mittheilung, für deren Uebersendung ich demselben zu grossem Dank verpflichtet bin, Versuche ähnlicher und zum Theil ganz gleicher Art ankündigt.

Zunächst fand ich, dass man aus Acroleïnanilin durch trockene Destillation mit Leichtigkeit Chinolin erhält (etwa 7 pCt) ähnlich der Gewinnung des Picolin aus Acroleïnammoniak nach Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 155, 281). Das Acroleïnanilin wurde nach der Vorschrift von Schiff dargestellt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 343) und die getrocknete, röthlichgelbe, spröde Masse in Portionen von ca. 25g aus kleinen Retorten destillirt; es blieb ziemlich viel Kohle zurück. Das Destillat wurde auf die von Baeyer für die Reinigung des Picolins (l. c.) angegebene Weise durch Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium gereinigt. Dem Chinolin ist eine höher siedende Base beigemengt; der Siedepunkt des nach einmaliger Oxydation erhaltenen Produktes schwankte zwischen 215° und 270°, und das daraus dargestellte Platinsalz ergab zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Platin. Nach nochmaligem Kochen der Fraktion 215°—245° mit dem Oxydationsgemisch wurde das aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetriebene Chi-

[1]) Diese Berichte XIII. 257.

nolin dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Das daraus dargestellte Platinsalz ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Platinchlorid 28,9 pCt statt 29,4 pCt. Pt. Das Platinsalz sowohl, wie das schön krystallisirte, chromsaure Salz glichen vollkommen den entsprechenden Salzen des aus Cinchonin dargestellten Chinolins.

Das Acroleïnanilin, welches, in schwefelsaurer Lösung mit chromsaurem Kali oxydirt, keine Spur Chinolin liefert, hat nach Schiff die Formel $C_{18}H_{18}N_2$ und sollte demnach unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen in 2 Moleküle Chinolin zerfallen. Indessen bleibt die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurück; sie lässt sich vielleicht steigern durch Zusatz gewisser Metalloxyde (z. B. Braunstein). —

Durch die schöne Arbeit Graebe's über das Alizarinblau angeregt, versuchte ich ferner die Einwirkung von Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Glycerin, welche indessen nur Spuren von Chinolin lieferte.

Eine viel ergiebigere und ebenso bequeme Darstellungsweise bot sich in der Einwirkung[1]) von Anilin (1 Theil) und Schwefelsäure ($1\frac{1}{2}$—2 Theile) auf Glycerin (1 Theil) bei 180—190°. Man darf bei diesem Process, bei welchem lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure stattfindet, wohl die intermediäre Bildung von Acroleïnanilin annehmen, welches dann durch die Schwefelsäure zu Chinolin oxydirt wird. Die beiden letzteren Bildungsweisen, welche ich vor einigen Monaten auffand und von welchen ich die zweite später weiter auszuarbeiten gedachte, kündigt Hr. Skraup in der vorerwähnten Mittheilung gleichfalls an und unterlasse ich daher deren genauere Beschreibung.

Als beste Methode empfiehlt Skraup die Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin, welche über 25 pCt. dieses Gemisches von Chinolin liefern soll. Auch in diesem Falle wird wohl in erster Phase Acroleïnanilin gebildet, welches durch den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydirt wird, und dann wird der Rest C_6H_5N des seines Sauerstoffs beraubten Nitrobenzols mit dem Acroleïn unter Abspaltung von Wasser ein weiteres Molekül Chinolin bilden. Mit dieser so ergiebigen Darstellungsmethode des Chinolins scheint auch eine leichte Gewinnung des Pyridins gesichert durch Oydation[2]) des Chinolins zu Pyridin-

---

[1]) Diese Methode soll nach Skraup unter nicht näher angegebenen Bedingungen etwa 10 pCt. des angewandten Anilins an Chinolin ergeben.

[2]) Königs, diese Berichte XII, 988; Wischnegradsky, ebendas. 1481; Hoogewerff und van Dorp (Steinkohlentheerchinolin), ebendas. 747. — Das Lepidin liefert eine Methylpyridincarbonsäure, welche identisch zu sein scheint mit der von Wischnegradsky ebendas. 1506 durch Oxydation von Collidin erhaltenen Picolindicarbonsäure.

carbonsäure und Destillation derselben mit Kalk — eine Darstellungsweise, welche der von Caro und Graebe (diese Berichte XIII, 99) aufgefundenen Ueberführung von Acridin in Chinolin vollkommen entspricht.

---

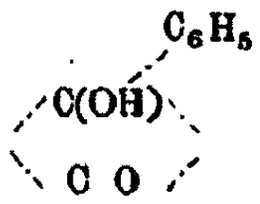
242. C. Liebermann: Ueber die Fluorescenz in der Anthracenreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Eine der auffallendsten physikalischen Erscheinungen der Anthracenreihe besteht in der lebhaften Fluorescenz, welche die Lösungen vieler ihrer Verbindungen zeigen. Indessen kommt diese Eigenschaft durchaus nicht allen Verbindungen der Reihe gleichmässig zu. Schon Perkin konnte den Umstand, dass Anthrachinonsulfosäurelösungen im Gegensatz zu denen der Dichloranthracensulfosäure nicht fluoresciren, zur Erkennung der Endreaktion bei der technischen Ueberführung der Letzteren in die Erstere benutzen. Einen allgemeinen Schluss zog er aus diesem Verhalten nicht, auch war er dazu wegen des damals in weit geringerer Ausdehnung vorliegenden Materials wohl kaum in der Lage. Mir mussten sich die gleich zu erwähnenden Regelmässigkeiten in Folge der zahlreichen Uebergänge viel deutlicher darbieten, welche ich von Anthracenabkömmlingen: Sulfosäuren, Hydroxylderivaten, Carbonsäuren u. A., zu den entsprechenden Anthrachinonabkömmlingen und umgekehrt, ausgeführt habe.

Die in Folgendem in Betracht gezogenen Fluorescenzerscheinungen beziehen sich im Allgemeinen nur auf solche Fälle, in welchen die betreffenden Verbindungen in indifferenten Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Aether) oder, soweit sie Säurenatur besitzen, in wässrig alkalischen Lösungen beobachtet werden. Complicirtere Fälle sind schon deshalb ausser Betracht gelassen, weil Nebenumstände oft in noch unbekannter Weise die Fluorescenz beeinflussen. Durch diese allerdings künstliche Einschränkung werden zugleich einige mit der unten entwickelten Regel in Widerspruch stehende Thatsachen, wie die Fluorescenz des Anthrarufins in conc. Schwefelsäure und des Purpurins in alkoholischer Alaunlösung vorläufig von der Betrachtung ausgeschlossen. Die Fluorescenz habe ich stets nur mit blossem Auge beobachtet, da eine weitere Durcharbeitung des Gegenstandes, als sie der Nachweis einer bei diesen Fluorescenzen stattfindenden Regelmässigkeit nach chemischen Merkmalen erfordert, nicht in meiner Absicht lag. Als Regel für die Fluorescenz in der Anthracenreihe lässt sich unter den angegebenen Bedingungen der Satz aufstellen, dass diejenigen Derivate fluoresciren, in denen die, beide

Benzolreste verbindende, Zweikohlenstoffgruppe die Constitution  besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe  oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe



enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen.

Zum direkten Vergleich konnte ich etwa 60—70 Verbindungen beider Reihen benutzen, welche mir von früheren Arbeiten zur Hand waren:

Es fluoresciren:

Anthracen (schwach), Dichloranthracen, Trichloranthracen, Bibrom-, Tribrom-, Tetrabromanthracen, Anthracenmonosulfosäure, α-Anthracendisulfosäure (sehr schwach), β-Anthracendisulfosäure (stark), Dichloranthracendisulfosäure, Dibromanthracensulfosäure und deren Salze (Perkin), die drei isomeren Anthracencarbonsäuren, Anthracencarbonsäureäther, Anthrol, Flavol, Rufol, Chrysazol, Acetylanthrol (schwach), Acetylflavol (schwach), Acetylchrysazol (sehr schwach), Anthranol, Oxyanthranol und dessen Aethylamidderivat, Chinizarinhydrür, Chrysarobin, Acetylanthranol, Acetylchrysarobin, Anthrachinolin (Gräbe) und dessen Salze, Anthrachinolinjodäthylat, Anthrahydrochinon, Phenylanthracen (Baeyer), Phenylanthracenbihydrür, Phenylanthranol (Baeyer), Acetylphenylanthranol, Dioxyphenylanthranol (Phtalidin des Phenols), das Tetrabrom- und Tetrabromacetderivat desselben, Dichlorphenylanthranol.

Es fluoresciren nicht:

Anthrachinon, beide Dibromanthrachinone, Anthrachinonmonosulfosäure, α-, β-, ϱ- und χ-Anthrachinondisulfosäure, beide Anthrachinoncarbonsäuren, Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon, Dibromoxyanthrachinon (Baeyer), Alizarin (Acetyl-, Benzoyl-, Methyl-, Aethyl-, Nitro-, Bromalizarin), Ruberythrinsäure, Chrysophansäure, Chrysazin, Emodin, Rufigallussäure, Anthragallol, Anthrapurpurin, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Anthrarufin (fluorescirt aber in conc. Schwefelsäure), Purpurin (fluorescirt in alkoholischer Alaunlösung), Alizarinblau, die sämmtlichen Acetylderivate der vorgenannten Oxyanthrachinone, Benzoylchrysophansäure und -anthraflavinsäure, Methylanthrachinon, beide Binitroanthrachinone, Dimethylanthraflavin-

säure, Bibromisopurpurin, Munjistin, Dioxyphenyloxanthranol (Phtalideïn des Phenols, Baeyer) u. v. A.

Die Stärke der Fluorescenz ist bei den einzelnen Gliedern der fluorescirenden Reihe sehr verschieden; so erscheint sie z. B. in den Acetylverbindungen im Allgemeinen gegenüber der Grundsubstanz sehr geschwächt. Auch bei nahe verwandten Verbindungen ist sie noch sehr ungleich; während die β-Anthracendisulfosäure sehr stark fluorescirt, ist dies bei der α-Säure nur in äusserst schwachem Maasse der Fall.

Das Bibromanthracentetrabromid fluorescirt nicht, doch gehört dasselbe der Klasse der Additionsprodukte an, die noch besonderer Untersuchung betreffs der Grenze ihrer Fluorescenzfähigkeit bedürfen und die desshalb hier nicht mit berücksichtigt sind.

Ueber die Fluorescenz solcher Verbindungen der Anthracenreihe, welche ich nicht selbst untersuchen konnte, war es mir oft schwer, ein Urtheil zu gewinnen, da in der einschlägigen Literatur Angaben über die Fluorescenzerscheinungen häufig fehlen. Die Veröffentlichung meiner Beobachtungen bezweckt vornehmlich auch das Interesse der Fachgenossen an diesem Gegenstand wachzurufen, und sie zu specielleren Angaben in dieser Richtung zu veranlassen. Nach vielen hierdurch unerledigt gebliebenen Zweifeln musste es mir um so erfreulicher sein, in neueren Arbeiten von Baeyer und von Graebe eine Reihe meine Regel bestätigender Thatsachen zu finden, welche unten weiter besprochen werden sollen.

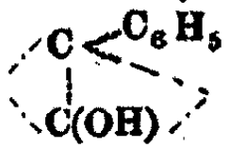
Einen bemerkenswerthen Punkt in obiger Regel bildet die Thatsache, dass die Doppelketongruppe, also diejenige Gruppe, welche mit den farbigen Eigenschaften der Reihe in einem, wenn auch noch ungenügend ermittelten Zusammenhang steht, ein ausgesprochenes Hinderniss für die Fluorescenz bildet. Sowie man diese Gruppe in irgend einer ihrer zahlreichen Verbindungen durch Reduktion angreift, selbst ohne ihren Sauerstoff ganz zu eliminiren, treten die auffallendsten Fluorescenzerscheinungen auf, wie sich beispielsweise bei der Bildung der Anthranole, des Chinizarinhydrürs, des sog. Anthrahydrochinons u. A. beobachten lässt.

Das Chrysarobin, welches eine z. Th. reducirte Anthrachinongruppe enthält, unterscheidet sich von der Chrysophansäure charakteristisch durch die gelbgrüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösung, welche mit der freiwilligen Oxydation an der Luft zu normaler Chrysophansäure verschwindet.

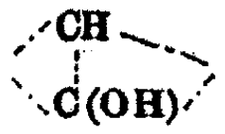
In neuster Zeit ist Baeyer [1]) durch sehr sorgfältige, (z. Th. in Gemeinschaft mit Schillinger ausgeführte) Untersuchungen zu dem Schluss gelangt, dass die Klasse von Verbindungen, welche er als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 36.

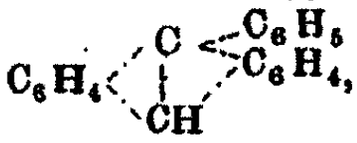
Phtalidine bezeichnet hat, sich von einem Phenylanthracen ableiten und Phenylanthranole sind, in welchen die Zweikohlenstoffgruppe



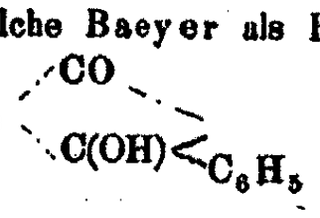
zwei Phenylreste bindet und der Gruppe



des eigentlichen Anthranols entspricht. Die sechs in der genannten Arbeit beschriebenen Glieder der Gruppe zeigen sämmtlich, wie auch das Phenylanthracen,

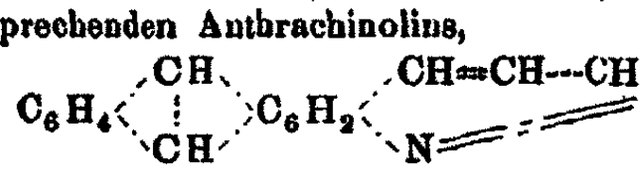


und dessen Hydrür starke Fluorescenz. In ihren dem Anthrachinon entsprechenden Oxydationsprodukten, welche Baeyer als Phtalideïne bezeichnet und in denen er die Gruppe



annimmt, ist diese Fluorescenz erloschen.

Graebe[1]) hat das Alizarinblau als das Dioxychinon eines dem Anthracen entsprechenden Anthrachinolins,



erkannt. Die Lösungen der letzteren Verbindung sowie ihres Aethylderivats fluoresciren, die des zugehörigen Chinons, wie ich aus dem Mangel einer Angabe hierüber schliesse, sowie des Alizarinblaus fluoresciren nicht.

Darüber, ob und welche Atombindungen oder geschlossene Ketten etwa Fluorescenz veranlassen, lässt sich ein Urtheil gegenwärtig nicht gewinnen. Dass mehrfache innere Verkettung mit dieser Erscheinung in ursächlichem Zusammenhang steht, gewinnt jedoch einige Wahrscheinlichkeit, wenn man an die Constitution mancher der bekanntesten fluorescirenden Verbindungen z. B. des Fluorens u. A. denkt. Irgend welche Theorie soll indessen die von mir für die Anthracenderivate gegebene Regel nicht ausdrücken, vielmehr erkenne ich diese Regel selbst als eine empirische, bisher nicht ausnahmslose und der weiteren Stützen noch sehr bedürftige an.

---

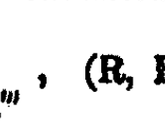
[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 333.

243. A. Bernthsen und F. Szymanski: Neue Bildungsweisen von Diaminen.

[1. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. April.)

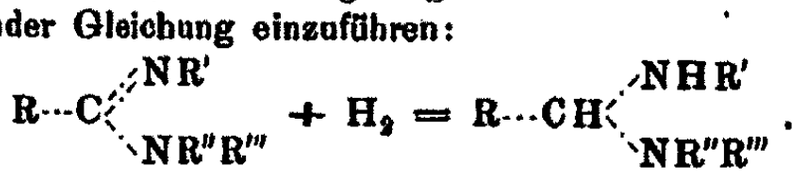
Diamine, welche ein mit der Endung „iden“ bezeichnetes, zweiwerthiges Radical enthalten,



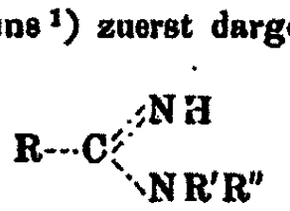
, (R, R' u. s. w. = einwerth. Radicale oder H)

sind bisher nur durch Doppelwirkung von Aldehyden und NH_3, resp. Ammoniakbasen, oder durch Einwirkung von, den Aldehyden entsprechenden Dichloriden, Dibromiden u. s. w. $R{-}CHCl_2$ auf Amine gewonnen worden. Sie wurden besonders von H. Schiff und von O. Wallach untersucht; meist entstehen neben ihnen noch complicirtere Diamine von der Art des Diaethylidendiphenyldiamins oder des Hydrobenzamids. Sie alle sind zufolge ihrer Darstellung in Bezug auf die an beiden Stickstoffatomen stehenden Radicale symmetrisch, d. h. es sind R resp. R' gleich R'' resp. R'''.

Entsprechende Diamine liess die Theorie durch Reduktion der Amidine erwarten, wenn es gelang zwei Atome Wasserstoff in sie nach folgender Gleichung einzuführen:



Derartige Reduktionsversuche von Amidinen boten nicht blos deshalb Interesse, weil durch ihr Gelingen unsere Anschauungen über die Constitution der genannten interessanten Körperklasse eine neue Bestätigung erfahren mussten, sondern auch darum, weil man aus den von dem Einen von uns[1]) zuerst dargestellten, unsymmetrischen Amidinen



entsprechende, unsymmetrische Diamine



zu gewinnen hoffen durfte, welche noch nicht dargestellt und auf den seither bekannten Wegen nicht zugänglich sind.

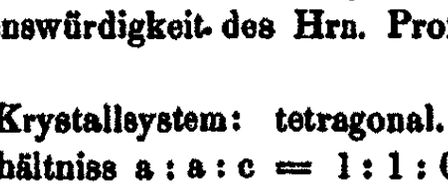
Bereits Biedermann[2]) hat versucht, Aethenyldiphenylamidin in obigem Sinne zu reduciren, erhielt aber stets die Zersetzungsprodukte Essigsäure und Anilin.

---

[1]) A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 321; 192, 1.

[2]) Diese Berichte 7, 589.

Wir haben den gewünschten Erfolg erzielt, als wir auf die alkoholische Lösung von Benzenylmonophenylamidin,

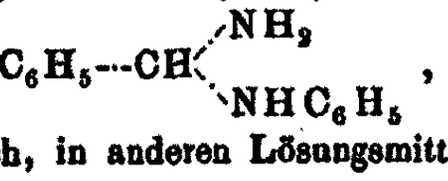


statt Zink und Salzsäure (durch welche ein schwer lösliches und daher der Reaktion sich entziehendes Doppelsalz von Zinkchlorid und salzsaurem Amidin gebildet wird) dreiprocentiges Natriumamalgam wirken liessen. Die schnell alkalisch werdende Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit unter Kühlung mit concentrirter Essigsäure neutralisirt und die Einwirkung stets unterbrochen, sobald Ammoniumamalgam auftrat. Es entwickelte sich kaum Wasserstoff und die Reduktion von je 5 g Base vollendete sich in 5—15 Minuten. Es resultirte nach geeigneter Verarbeitung ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen salzsauren Salzen, welche beide in Wasser ungemein löslich sind und Platinsalze geben. Das eine dieser Salze liess sich relativ leicht in reinem Zustand darstellen. Es krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten, dicken Prismen von gewöhnlich noch schwach gelblicher Farbe, welche in Alkohol etwas schwerer als in Wasser löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223—224½°. Die Analysen ergeben die Formel $C_{13}H_{14}N_2$, HCl. Ueber die Krystallform des Salzes verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Rosenbusch folgende Angaben:

„Krystallsystem: tetragonal.
Axenverhältniss a : a : c = 1 : 1 : 0.37347.
Zu Grunde gelegt:
T : P, Polkantenwinkel: 141° 26′.
Randkantenwinkel berechnet: 55° 41′ 20.5″ 5;
- gemessen: 55° 26′—59½′.
Doppelbrechung positiv, ziemlich energisch. Pleochroitisch, parallel c weingelb, senkrecht c blassweingelb. Das Kreuz gestört durch Spannung.
Auftretende Formen: P . ∞P∞ . ∞P.
Spaltbarkeit parallel ∞P∞ ziemlich vollkommen.“

Aus der Lösung dieses salzsauren Salzes schiesst auf Platinchloridzusatz das Platinsalz in langen Spiessen, bei langsamer Abscheidung in anscheinend rhombischen Blättern ab. Die Platin- und vol. Stickstoffbestimmungen des letzteren stimmen zur normalen Formel; die Base ist also einsäurig.

Das freie „Benzylidenmonophenyldiamin“,



ist in Wasser unlöslich, in anderen Lösungsmitteln ungemein löslich

und krystallisirt aus verdünntem Alkohol auch nur undeutlich. Es schmilzt bei 114½—115° und ist unzersetzt destillirbar; es giebt mit Chloroform und Kaliumhydroxyd Isonitril. Eine Stickstoffbestimmung verificirte die aus den Analysen der beschriebenen Verbindungen folgende Formel: $C_{13}H_{14}N_2$. Jene sind von dem entsprechenden, salzsauren Salz des ursprünglichen Amidins und dem Platinsalz desselben deutlich verschieden.

Somit ist nachgewiesen, dass Diamine durch Reduktion von Amidinen gebildet werden und ein Weg zur Gewinnung der oben genannten, unsymmetrischen Diamine vorgezeichnet. — Die Ausbeute an Benzylenmonophenyldiamin [1]) ist eine nicht unbeträchtliche, lässt jedoch wegen der nebenher entstehenden, anderen Basen (unter denen auch Anilin nachgewiesen werden konnte) zu wünschen übrig. Letztere wurden bisher nicht näher untersucht, da dies für den vorliegenden Zweck nur von untergeordnetem Interesse war. Das Auftreten von Ammoniak deuet auf weitere Reduktion zu Benzylanilin, $C_6H_5\cdots CH_2\cdots NH\cdots C_6H_5$, das von Anilin auf Benzylaminbildung. Es durfte um so eher, wenigstens zur Zeit, die Untersuchung der secundär gebildeten Basen unterbleiben, da wir fanden, dass Benzenyldiphenylamidin bei der Reduktion reichliche Mengen von genanntem Benzylanilin liefert, offenbar nach der Gleichung:

$$C_6H_5C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 2H_2 = C_6H_5C\begin{cases}H_2\\NHC_6H_5\end{cases} + NH_2C_6H_5.$$

Ueber letztere Reduktion beabsichtigt der Eine von uns (F. Sz.) später Näheres zu berichten.

Heidelberg, den 2. April 1880.

---

244. Otto Mühlhäuser: Ueber Orthoanisidin.

(Eingegangen am 28. April 1880.)

Da von den 3 theoretisch möglichen Trioxybenzolen nur 2 bekannt sind und auch über die Constitution dieser beiden bis jetzt noch keine sicheren Aufschlüsse erhalten sind, so unternahm ich die Darstellung eines Trioxybenzols, dessen Constitution durch seine Darstellungsweise gegeben ist.

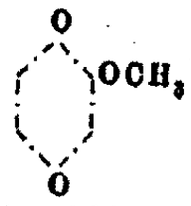
Der leitende Gedanke war der folgende: Gelingt es, das Orthoanisidin nach der schönen Methode von Nietzki zu oxydiren, so muss ein methoxylirtes Chinon von bekannter Structur gebildet werden:

---

[1]) Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, dass salzsaures Benzenylmonophenylamidin neuerdings in hübschen Krystallen erhalten werden konnte und dass die freie Base aus Aether sich gut umkrystallisiren lässt.



Orthoanisidin



Methoxylchinon,

denn da bei dieser Reaktion die Amidogruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird, das andere sich aber zu diesem in die Parastellung begiebt[1]), so ist die Stellung der 3 substituirenden Gruppen O, OCH_3 und O gegeben. Das Hydroderivat eines solches Methoxylchinons aber muss bei der Entmethylirung ein Trioxybenzol von der Structur 1:2:4 geben. Ich ging daher vom Orthoanisidin aus, einer Basis, die von Cahours zuerst dargestellt worden ist und die später von Brunk weiter untersucht wurde. Bei Durchsicht der Literatur fand ich nun, dass über diese Basis und ihre Abkömmlinge nur sehr wenig bekannt ist und ich unternahm deshalb zuerst eine Untersuchung des Orthoanisidins selbst, seiner Salze und einiger weiterer Abkömmlinge.

Orthoanisidin, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ NH_2 \end{cases}$.

Dasselbe wurde aus Orthonitrophenol erhalten, indem dieses durch Erwärmen mit Jodmethyl und holzgeistigem Kali am Rückflusskühler in Orthonitroanisol, letzteres mittelst Schwefelammonium in Anisidin verwandelt wurde. Den corr. Siedepunkt des Orthonitroanisols fand ich bei 276.5°, den des Orthoanisidins bei 228°. Völlig identisch mit dieser Substanz erwies sich ein Orthoanisidin, das ich mir aus einem käuflichen Präparate durch fractionirte Destillation isolirte. Dieses Anisidin giebt mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine schön weinrothe Färbung.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	68.29 pC.	68.66 pCt.
H	7.32 -	7.46 - .

Salzsaures Anisidin, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ NH_2 \end{cases} . HCl$.

Wird Anisidin mit concentrirter Salzsäure versetzt, so erhitzt sich die Masse stark und erstarrt dann vollständig zu einem violett gefärbten Krystallbrei. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein reines Salz erhalten. Das salzsaure Anisidin bildet farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger lösen. Es ist, ähnlich dem salzsauren Anilin unzersetzt sublimirbar. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.25 pCt.	22.26 pCt.

[1]) Vgl. Fittig und Siepermann, Ann. Chem. Pharm. 180, 23.

Bromwasserstoffsaures Anisidin, $C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2}$. HBr.

Dasselbe wird wie das salzsaure Salz in violetten Krystallen erhalten, die violette Färbung kann durch öfteres Umkrystallisiren nicht weggebracht werden, verschwindet aber beim Erwärmen auf 100°. Es bildet farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich sind. Es ist unzersetzt sublimirbar.

	Berechnet	Gefunden
Br	39.11 pCt.	39.09 pCt.

Saures schwefelsaures Anisidin, $C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2}$. H_2SO_4,

wird in verfilzten, farblosen Krystallen beim Zusammenbringen von Anisidin mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Beim Zusammenbringen der Agentien erhitzt sich die Masse sehr stark und erstarrt sofort. Zur Reinigung werden die Krystalle abgepresst und wiederholt aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Ein neutrales Sulfat habe ich bisher nicht erhalten.

	Gefunden	Berechnet
SO_4H_2	44.57 pCt.	44.34 pCt.

Acetanisid, $C_6H_4<^{OCH_3}_{N<^{H}_{C_2H_3O}}$.

2 Moleküle Anisidin werden mit 1 Molekül Essigsäureanhydrid versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und um die Reaktion zu beendigen, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze fractionirt; es ging dann bei 303—305° ein Oel über, das sogleich in prachtvollen Krystallen erstarrte. Dieselben waren noch etwas braun gefärbt und wurden zu weiterer Reinigung aus Eisessig und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung schied sich das Acetanisid in federartigen Gebilden aus.

Das Acetanisid bildet perlmutterglänzende, in Eisessig und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 303—305° sieden. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	8.49 pCt.	9.05 pCt.

Dinitroacetanisid, $C_6H_2<^{OCH_3}_{N<^{H}_{C_2H_3O}}<^{NO_2}_{NO_2}$.

Dasselbe wurde durch Eintragen von pulverisirtem Acetanisid in rauchende Salpetersäure erhalten. Es fand hierbei eine lebhafte Re-

aktion statt, die durch Abkühlen gemässigt werden musste. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein gelber Körper in Flocken ausschied, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Dinitroacetanisid bildet schön gelbe Krystalle, die unter Bräunung bei 147° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C_9	42.35 pCt.	42.46 pCt.
H_9	3.53 -	3.79 -
N_3	16.47 -	16.00 - .

Dianisylharnstoff.

Um den Dianisylharnstoff zu bekommen, wurde das Anisidin in Benzol gelöst und in die Lösung Chlorkohlenoxyd, das ich aus Chloroform durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, eingeleitet. Es schieden sich sofort schöne, weisse Krystalle ab. Nach vollständiger Sättigung der Flüssigkeit wird der Process unterbrochen und das Reaktionsgemisch einige Zeit sich selbst überlassen. Der Kolbeninhalt wurde nun durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Benzol befreit und der Rückstand, der gemäss der Reaction:

$$4\,C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\NH_2\end{cases} + O{=}C\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

$$= O{=}C\begin{cases}N\begin{cases}H\\C_6H_4OCH_3\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_4OCH_3\\H\end{cases}\end{cases} + 2\left(C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\NH_2\end{cases}.HCl\right)$$

aus Dianisylharnstoff und salzsaurem Anisidin bestehen musste, mit wässeriger Salzsäure gekocht. Das salzsaure Salz ging hierbei in Lösung, während sich der Harnstoff als braune Masse abschied. Nach mehrmaliger Behandlung mit Salzsäure wurde er in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen. Die Krystalle sind schwer farblos zu bekommen, es gelingt dies nur durch öfteres Abwaschen mit Alkohol.

Der so erhaltene Dianisylharnstoff schmilzt bei 174°, ist in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich. Die Analyse ergab:

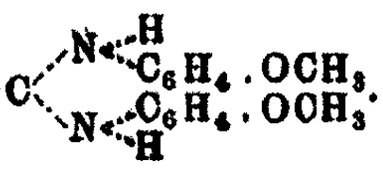
	Berechnet	Gefunden
C	66,17 pCt.	65,81 pCt.
H	5,88 -	6,22 - .

Monoanisylharnstoff, $O{=}C\begin{cases}(NH)\cdots C_6H_4OCH_3\\NH_2\end{cases}$,

wird ähnlich wie der Monophenylharnstoff erhalten. Um ihn darzustellen, wurde salzsaures Anisidin in Wasser gelöst und dann die äquivalente Menge cyansaures Kali zugesetzt. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein, worauf sich der Harnstoff als braune, zähe Flüssigkeit abscheidet, die aber beim Auskochenmit Wasser bald erstarrt. Der Harnstoff wird nun aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so rein erhalten.

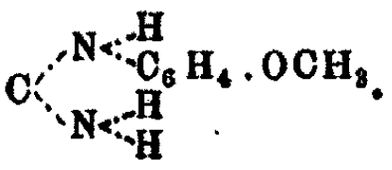
Er bildet farblose, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 146.5° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.86 pCt.	16.56 pCt.

Dianisylsulfoharnstoff, 

Er entsteht durch Einwirkung gleicher Moleküle Anisidin und alkoholischem Kali auf einen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, dann der Schwefelkohlenstoff abgedampft und die harzige Masse mit Salzsäure mehrere Male ausgekocht, wobei sie bald erstarrt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Dianisylsulfoharnstoff in blendend weissen Nadeln erhalten, die bei 134.5° schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol ist er schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
S	12.40 pCt.	12.01 pCt.

Monoanisylsulfoharnstoff, 

Eine Lösung von salzsaurem Anisidin wird mit einer Rhodankaliumlösung versetzt und erwärmt. Es scheidet sich dann der Monosulfoharnstoff als schleimige Masse ab, die durch Abfiltriren und Auskochen mit wässeriger Salzsäure vom anhängenden Anisidinsalz befreit wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Harnstoff rein erhalten. Er bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die bei 152° schmelzen. Die Analyse bestätigte obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
S	17.59 pCt.	17.86 pCt.

Durch

Oxydation des Anisidins

wurde, wie erwartet, ein Chinon erhalten. Die Oxydation wurde folgendermaassen ausgeführt: In ein Gemisch von

300 g Wasser,
80 - engl. Schwefelsäure und
14 - Anisidin

wurden nach dem Erkalten bei Vermeidung jeglicher Erwärmung 35 g fein gepulvertes Kaliumbichromat eingetragen. Die Flüssigkeit geht dann von roth in blau und endlich in schwarz über. Nachdem die

Oxydation beendet ist, wird die Masse einige Zeit sich selbst überlassen und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so dunkelgefärbte Kryställchen, die unter dem Mikroskope als gelbe Blättchen erscheinen. Dieselben wurden durch Behandlung mit Thierkohle in ätherischer Lösung etwas heller, ganz rein konnten sie aber nur durch Sublimation erhalten werden.

Der Körper hat einen stechenden, durchaus an den des gewöhnlichen Chinons erinnernden Geruch und sublimirt in gelben Nadeln, die bei 138° schmelzen.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers, durch den ich zu einem Trioxybenzol zu gelangen hoffe, möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Victor Meyer's Laboratorium, April 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Passivität des Eisens von L. Varenne (*Ann. chim. phys. 1880, 251*). Siehe *Berichte XII, 2382.*

Entgegnung auf die Mittheilung des Herrn J. Kessler: Ueber die angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure von W. Spring. (*Ann. Chem. 201, 377*).

Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Alkalien und über Derivate des Bariumsuperoxyds von Berthelot (*Bull. Soc. chim. 33, 289—292*). Die freiwillige Zersetzung der Hydrate des Bariumsuperoxydes (der Verf. hat ein neues Hydrat der Formel $BaO_2 . 10\,aq.$ aufgefunden) in Barythydrat und freien Sauerstoff lässt sich aus dem Umstande erklären, dass diese Umsetzungen stets von Wärmeentwicklung begleitet sind. Aehnlich verhält es sich mit der Instabilität des Wasserstoffsuperoxydes bei Gegenwart einer Spur Baryts oder einer anderen alkalischen Substanz. Die Zersetzung verläuft in folgenden Phasen:

$$2\,H_2O_2 + BaO\,H_2O = BaO_2 . H_2O_2 + H_2O,$$
$$BaO_2 . H_2O_2 = BaO_2\,H_2O + O,$$
$$BaO_2\,H_2O = BaO . H_2O + O,$$

die sämmtlich unter Wärmeentwicklung vor sich gehen und den Kreislauf und die unbegrenzte Wirksamkeit der alkalischen Substanz illustriren. (Vergl. Em. Schöne *d. Berichte XIII, 623 u. 803*). Gabriel.

Ein neues Sulfocyanat des Platins, V. Marcano *(Bull. Soc. Chim. XXXIII, 250)*, wird erhalten durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid mit einer warmen Lösung von Rhodankalium, und bildet schönrothe, dem monoklinen System angehörende Kryställchen mit glänzenden Flächen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Pt(CyS)_8 + 2\,aq.$ Daneben entsteht Platinchlorür, so dass sich der Verlauf der Reaktion durch die folgende Gleichung ergiebt:

$$8\,KCyS + 3\,PtCl_4 = Pt(CyS)_8 + 2\,PtCl_2 + 8\,KCl.$$

Gabriel.

Zur Kenntniss einiger Ultramarinverbindungen von K. Heumann (*Ann. Chem. 201, 262—291*) ist zum grösseren Theil in den Berichten (Bd. XII, 60 und 784) bereits mitgetheilt worden. Zu erwähnen wäre noch, dass aus dem Silberultramarin mit Jodlithium blaues Lithiumultramarin dargestellt, dass ferner aus grünem Ultramarin mittelst Silbernitrat ein Silberultramarin erhalten wurde, welches durch Chlornatrium wieder in grünes Ultramarin übergeführt werden konnte. Pinner.

Studien über die Ueberschwefelsäure von Berthelot (*Bull. Soc. chim. 33, 242*). Siehe *Berichte XIII, 775.*

Ueber die Unterchlorsalpetersäure von Gay-Lussac von H. Goldschmidt (*Wien. Acad. Ber. 1879, 242*). Die durch Destillation von Königswasser gewonnene Flüssigkeit, welcher Baudrimont die Formel NO_3Cl_2 (O = 8), Gay-Lussac die Formel NO_2Cl_2 (O = 8) gab, ist nach den vom Autor vorgenommenen Analysen und Dampfdichtebestimmungen nichts anderes, als Nitrosylchlorid, NOCl, das wechselnde Mengen von Chlor absorbirt enthält. Schotten.

Ueber die Aethylreihe des Siliciums von C. Friedel und A Ladenburg (*Ann. Chim. phys. 1880, 390*). Da Versuche zur directen Gewinnung eines Siliciumhexachlorids, dessen Darstellung später Troost und Hautefeuille *(Compt. rend. 83, 564)* gelang, nicht zum Ziele geführt hatten, so wurde Siliciumjodid bei 190—200° mit fein vertheiltem Silber behandelt, dem Reaktionsprodukt durch wenig kalten Schwefelkohlenstoff Siliciumtetrajodid und hierauf durch mehr warmen Schwefelkohlenstoff das entstandene Siliciumhexajodid, Si_2J_6, entzogen. Letzteres krystallisirt in farblosen, kurzen hexagonalen Prismen, ist in 3.9 Theilen Schwefelkohlenstoff von 27° löslich (Siliciumtetrajodid bereits in 0.45 Th.) in Benzol, Chloroform und Siliciumchlorid unlöslich. Es sublimirt nur zum Theil unzersetzt. Die Hauptmenge zerfällt beim Erhitzen in Siliciumtetrajodid und einen nicht flüchtigen rothen Körper, der wahrscheinlich nach der Formel SiJ_2 zusammengesetzt ist. Mit Alkalien entwickelt sowohl der letztere als auch das Siliciumhexajodid Wasserstoff, indem Kiesel-

säure entsteht. Wird Siliciumhexajodid in eiskaltes Wasser eingetragen, so bildet sich ohne Wasserstoffentwicklung ein Körper von der Formel $Si_2O_4H_2$ Hydrat der Silicooxalsäure genannt, eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz, welche mit Basen Salze nicht zu bilden vermag, sondern unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht. Dieselbe Substanz bildet sich unter dem Einfluss von absolutem Alkohol auf Siliciumhexajodid neben Jodäthyl. — Werden 3 Moleküle Zinkäthyl allmählich mit 1 Molekül Siliciumhexajodid gemischt, destillirt, das Destillat zunächst mit Wasser und die hierin unlösliche Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure (um einen hierin löslichen Körper, wahrscheinlich Siliciumtriäthyl wegzunehmen) behandelt, so erhält man ein durch fractionirte Destillation zu zerlegendes Gemenge von Siliciumtetraäthyl (bei 150 bis 154° siedend) und Siliciumhexaäthyl, $Si_2(C_2H_5)_6$, vom Siedepunkt 250—253°. — Endlich wurde aus Siliciumhexajodid durch Einwirkung der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung Siliciumhexabromid, Si_2Br_6, (Siedepunkt 240°) und durch Umsetzung von Siliciumhexajodid mit trocknem Quecksilberchlorid in gelinder Wärme das bei 144—148° siedende, bei — 1° schmelzende Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, dargestellt. Mylius.

Organische Chemie.

Ueber organische Nitroprussside von O. Bernheimer (*Wien, Acad. Ber. 1879, 328*). Durch tropfenweises Zusetzen einer kalten, gesättigten Lösung von Tetramethylammoniumjodid zu frischgefälltem Nitroprussidsilber und fortwährendes Umschütteln der Masse entsteht das aus conc. wässeriger Lösung in rubinrothen, oft zolllangen Prismen krystallisirende Tetramethylammoniumnitroprussid,

$$[(CH_3)_4N]_2 . FeCy_5 . NO + \tfrac{1}{2}H_2O;$$

das entsprechende Tetraäthylderivat krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser. Beide Verbindungen verwittern, sobald sie an die Luft gebracht werden, indem sie sich mit einer weisslich-grauen Kruste überziehen. Schotten.

Ueber aromatische Arsenverbindungen v. W. La Coste und A. Michaelis (*Ann. Chem. 201, 184—261*). Durch mehrfache kurze Mittheilungen in diesen Berichten (VIII, 1316; IX, 1566; X, 622; XI, 1883) bereits bekannt. Pinner.

Einwirkung der Chloride des Titans (des Zinns und des Antimons) auf Essigsäure und deren Anhydrid von Armand Bertrand (*Bull. Soc. Chim. 33, 252—253*). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich ähnlich der des Siliciumchlorids auf Essigsäure resp.

deren Anhydrid, wobei nach **Friedel** und **Ladenburg** neben Salzsäure resp. Chloracetyl ein gemischtes Anhydrid der Formel $SiO_2 + 2(C_2H_3O)_2O$ erhalten worden ist. Gabriel.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyankalium von **E. Baudrimont** (*Monit. scient. 1880, 472*). Ist die Lösung, in welcher die Reaktion der beiden Substanzen stattfindet, alkalisch, so entsteht viel salpetrige Säure und wenig Harnstoff; setzt man dagegen etwas Säure (Schwefelsäure) hinzu, so bildet sich viel Harnstoff. — Ausserdem tritt Kohlen-, Salpeter-, Ameisen- und Oxalsäure auf, letztere als Zersetzungsprodukt des Harnstoffs. Die Bildungsweise des Harnstoffs, der Salpeter- und salpetrigen Säure wird durch Gleichungen versinnlicht. Gabriel.

Einwirkung von Brom auf Epichlorhydrin von **E. Grimaux** und **P. Adam** (*Bull. Soc. Chim. 33, 257—259*). Diese Körper wirken bei 100° auf einander ein unter Bildung eines bei 55° schmelzenden Hydrates des Chlortribromacetons: $C_3H_2ClBr_3O + 4aq$, welches die 4 Moleküle Krystallwasser leicht abgebend in ein farbloses, die Augen angreifendes Oel übergeht. Neben dem Hydrat dieses vierfachsubstituirten Acetons erhält man eine bei 190—195° siedende Flüssigkeit, welche Chlorbromhydrin, C_3H_6ClBrO, zu sein scheint; hiernach lässt sich die Reaktion wie folgt versinnlichen:

$$2(C_3H_5ClO) + Br_6 = C_3H_2Br_3ClO + C_3H_6ClBrO + 2HBr.$$

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäurebenzyläther von **W. R. Hodgkinson** (*Ann. Chem. 201, 166—183*). Der Isobuttersäurebenzyläther, (dargestellt durch mehrtägiges Erhitzen von Benzylchlorid mit isobuttersaurem Kalium und etwas Alkohol) eine bei 228° siedende angenehm riechende Flüssigkeit, liefert beim Erwärmen mit Natrium unter lebhafter Wasserstoffentwickelung eine halbfeste Masse, die auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet, ein Gemisch von Toluol, Benzylisobuttersäurebenzyläther,

$$C_6H_5 . CH_2 . C(CH_3)_2 . CO_2 . CH_2 . C_6H_5,$$

(bei ca. 285° siedend) und einem bei 350—355° siedenden zähen Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O$, während im Wasser die Natriumsalze der Isobuttersäure und Benzoësäure gelöst bleiben. Toluol, Benzoësäure und das Oel, $C_{14}H_{16}O$, sind, wie durch einen besonderen Versuch dargethan wurde, die Produkte der Einwirkung von Natrium auf bereits gebildeten Benzylisobuttersäurebenzyläther. — Bei 14tägigem Kochen mit Barytwasser wurde dieser Aether nur zum kleinen Theil verseift und als Säuren nur Benzoësäure und Isobuttersäure erhalten. Ebenso wird der Aether durch weingeistige Kalilauge wenig angegriffen, dagegen beim Erhitzen mit Natronkalk auf 200° in Toluol, Isobuttersäure und Benzoësäure leicht zerlegt. Pinner.

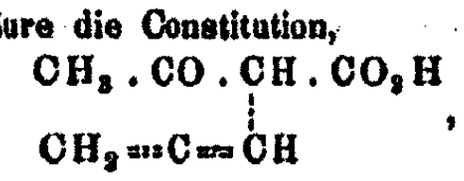
Ueber die Produkte der Schwefelsäurespaltung des Diacetsuccoinsäureäthers: Carbopyrotritarsäure und Pyrotritarsäure von G. H. U. Harrow (*Ann. Chem. 201, 141—165*). Der von Rügheimer (*diese Ber. VII, 892*) durch Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigäther dargestellte Diacetsuccinsäureäther,

$$CH_3 . CO . CH . CO_2 . C_2H_5$$
$$\vdots$$
$$CH_3 . CO . CH . CO_2 . C_2H_5$$

liefert beim Kochen mit 10procentiger Schwefelsäure unter Kohlensäureentwickelung den Aether der Pyrotritarsäure oder Uvinsäure, $C_7H_7O_3 . C_2H_5$, welcher mit Wasserdampf aus der Reaktionsmasse abdestillirt wird, und Carbopyrotritarsäure, $C_8H_8O_5$, welche im Destillationsrückstand bleibt und aus demselben fast vollständig auskrystallisirt. Die Pyrotritarsäure ist identisch mit der von Wislicenus und Stadnicky unter den Produkten der trockenen Destillation der Weinsäure aufgefundenen, und ebenso mit der von Böttinger durch Kochen der Brenztraubensäure mit Barytwasser erhaltenen Säure. Einige Körnchen der Säure mit 2 Tropfen rauchender Salzsäure, dann mit 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt geben beim schwachen Erwärmen eine kirschrothe, allmählich verblassende Färbung. Ihr Natriumsalz, $C_7H_7O_3Na + 2H_2O$ ist auch in Weingeist leicht löslich. Das Silbersalz zersetzt sich schon etwas oberhalb 100° unter Bildung von metallischem Silber und einem Sublimat von Pyrotritarsäure. Der Aethyläther ist eine bei 208° siedende Flüssigkeit. Die Carbopyrotritarsäure, $C_8H_8O_5$, entsteht neben grösseren oder geringeren Mengen ihres Aethers und bildet zarte bei 230—231° schmelzende Nadeln. Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Natriumsalz, $C_8H_7O_5Na + 3H_2O$, bildet dünne glänzende Prismen, ihr Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag. Der Aethyläther, $C_8H_7O_5 . C_2H_5$, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellt, bildet bei 80—81° schmelzende Blättchen. Kocht man die sonst einbasische Pyrotritarsäure längere Zeit mit 2 Aequivalenten Natronlauge, so verschwindet allmählich die alkalische Reaktion und auf Zusatz von Silbernitrat entsteht das Silbersalz, $C_8H_8O_6Ag_2$, als weisser, amorpher Niederschlag. Die Säure gehört demnach zu den Aetheranhydriden (Lactonen). Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat zerfällt die Säure in 2 Moleküle Essigsäure und 1 Molekül Bernsteinsäure. Es wird deshalb der Carbopyrotritarsäure die Constitution,

$$CH_3 . CO . CH . CO_2H$$
$$\vdots$$
$$CH_2{=}C{-}CH{-}CO$$
$$O$$

und der Pyrotritarsäure die Constitution,



zugeschrieben. Pinner.

Ueber eine neue Bildung der Dimethacrylsäure v. E. Duviller (*Ann. chim. phys. 1880, 428*). Bei der Behandlung von Bromisovalerians äureäther in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat wird neben Aethylisooxyvalerians äureäther Dimethacrylsäureäther: $_2(CH_3).C{=}CH.CO.OC_2H_5$, gebildet. Aus dem Gemenge der beiden Aether wurden die Zinksalze der betreffenden Säuren dargestellt, diese mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdampfen des letztern wurde durch starke Abkühlung die Methacrylsäure krystallisirt erhalten. Mylius.

Untersuchungen über das Idrialin von Guido Goldschmiedt (*Wien. Acad. Ber. 1879, 287*). Aus dem Idrialit wird durch trockne Destillation im Kohlensäurestrom oder durch Extraction mit Lösungsmitteln das Idrialin gewonnen. Dasselbe stellt aus Xylol umkrystallisirt weisse, blau fluorescirende Blättchen dar und hat nach Analysen früherer Forscher und denen des Autors die Zusammensetzung $H_{30}C_{54}O_2$. Diese hohe Molekularformel musste wegen des mit concentrirter Salpetersäure entstehenden Nitroproduktes,

$$(C_{30}H_{43}(NO_2)_{11}O_2,$$

angenommen werden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Idrialin in $C_{30}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$ übergeführt. Bei der Behandlung des Idrialins mit Brom in Eisessiglösung oder bei Gegenwart von Wasser werden zwölf respective achtzehn Wasserstoffatome durch Brom ersetzt. In rauchender Schwefelsäure löst sich Idrialin mit indigoblauer Farbe unter Bildung von Sulfosäure, deren Salze indess nicht krystallisirt erhalten wurden. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht ein Körper, $C_{30}H_{46}O_{10}$ oder $C_{30}H_{44}O_9$, der bei der Destillation über Zinkstaub Idrialin regenerirt; daneben durch weitere Oxydation Kohlensäure, Wasser und eine Fettsäure, wahrscheinlich Stearinsäure. Da auch beim Schmelzen des Idrialins mit Kalihydrat kein aromatisches Spaltungsprodukt entsteht, dürfte das Idrialin als eine wasserstoffarme Verbindung der Fettreihe anzusehen sein. Schotten.

Ueber die Synthese aromatischer Aldehyde von A. Etard (*Compt. rend. 90, 534—536*). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Chromylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe hat Verfasser gefunden, dass wenn man 2 Moleküle CrO_2Cl_2 auf 1 Molekül Cymol, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, so reagiren lässt, dass die Mischung bis zum Kochen des Schwefelkohlenstoffs sich erwärmt, ein chocoladenbrauner, krystallinischer

Niederschlag entsteht, $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$, der bei der Zersetzung mit Wasser den gewöhnlichen Cuminaldehyd liefert. In gleicher Weise wird ein Gemisch von Ortho- und Metaxylol durch Chromylchlorid so lange heftig angegriffen, bis das Metaxylol verschwunden ist und bei der Zersetzung des Produktes durch Wasser erhält man daraus den Aldehyd der Metamethylbenzoësäure. Pinner.

Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren von C. Senhofer und C. Brunner (*Wien. Acad. Ber. 1879, 504*). Erhitzt man 1 Theil Resorcin mit 4 Theilen kohlensaurem Ammon und 5 Theilen Wasser in geschlossenen Röhren ca. 12 Stunden auf etwa 110° und entfernt aus dem Reaktionsprodukt das nicht angegriffene, die Hälfte des angewendeten betragende, Resorcin mittelst Aether, so bleibt ein Gemenge von Ammoniaksalzen dreier verschiedener Säuren. Beim Digeriren des durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuregemisches mit heissem Wasser gehen zwei isomere Dioxybenzoësäuren in Lösung. Die zuerst auskrystallisirende α-Dioxybenzoësäure, wahrscheinlich identisch mit der Säure von Max Ascher und der Resorcylsäure von Tiemann und C. L. Reimer (*Ber. XII, 993*), krystallisirt je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt, mit ½, 1½ oder 3 Molekülen Wasser; sie giebt mtt Eisenchlorid eine rein rothe Farbenreaktion und schmilzt rasch erhitzt bei 194—200°. Bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 160° Spaltung in Kohlensäure und Resorcin. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie Sulfodioxybenzoësäure. Die aus den Mutterlaugen der α-Säure gewonnene β-Dioxybenzoësäure krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, sie giebt eine blaue Eisenreaktion, schon bei 135° beginnt sie, sich in Kohlensäure und Resorcin zu spalten. Die β-Säure zeigt viel Aehnlichkeit mit der Hypogallussäure von Matthiessen und Foster. — Die bei der Digestion des Rohproduktes mit heissem Wasser nicht gelöste Masse enthält eine Dioxydicarbonsäure, von den Autoren α-Resodicarbonsäure genannt und verschieden von der isomeren Resorcendicarbonsäure von Tiemann und Lewy. (*Ber. X, 2210*). Sie schmilzt bei 276°, giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Bildung eines Condensationsproduktes. Isomer mit der zuletzt genannten Säure ist ferner die β-Resodicarbonsäure, welche bei der Behandlung der Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer mit kohlensaurem Ammon entsteht. Sie krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, giebt violette Eisenreaktion, schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt liefert die Säure ein Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_6+2H_2O$, identisch mit dem Anthrachryson von Barth und Senhofer (Ann. Chem. 164, 109). Schotten.

Ueber die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins von Carl Zulkowsky (*Wien. Acad. Ber. 1879, 157*). 60—70 pCt. Ausbeute an rohem Corallin werden erhalten, wenn man 1 Theil Phenol mit ½ Th. Schwefel von 66° B. und 0.6—0.7 Theilen entwässerter Oxalsäure durch 24 Stunden auf 120—150° erwärmt. Die Trennung der krystallisirten von den amorphen Theilen wurde schon in den *Wiener Ber. v. 1878* beschrieben; die krystallisirten Produkte traten nicht immer in derselben Reihenfolge auf. Es sind dies: A) Oxydirtes Aurin, $C_{19}H_{16}O_6$, violette Nadeln, entsteht aus Aurin unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft, ist aber auch mittels mangansauren Natrons zu erhalten. Es enthält 1 Molekül Wasser, das nicht ohne Zersetzung der Substanz entfernt werden kann; seine Struktur ist wahrscheinlich $(C_6H_4 . OH)_2 . C_6H_4O . O_2)C + H_2O$. Durch vielstündiges Kochen mit Weingeist wird es in Leukaurin übergeführt. Mit $NaHSO_3$ oder SO_2 behandelt, liefert es eine durch Erhitzen auf 100° zerfallende Verbindung von 2 Molekülen Aurin mit 1 SO_2 und 1 H_2O (auch von Dale und Schorlemmer beobachtet), auf welche sich die Reinigungsmethode des Corallins gründet. Das Hyperoxyd addirt, mit Eisessig erhitzt, 2 Moleküle von diesem und giebt beim Stehen an der Luft 1 Molekül wieder ab; mit Essigsäureanhydrid in der Kälte liefert es Gräbe's Biacetylaurin, $C_{13}H_{20}O_6$ (Berichte XI, 1122). B) Leukaurin, $C_{19}H_{16}O_3$, aus oxydirtem Aurin durch Kochen mit Weingeist gewonnen, liefert mit Essigsäureanhydrid Triacetylaurin. C) Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$, wird durch die schon erwähnte Verbindung mit schwefliger Säure gereinigt. D) Methylaurin, $C_{20}H_{16}O_3$, ziegelroth mit grünem Metallglanz, ist wahrscheinlich kein Abkömmling des Tolyldiphenylmethans, sondern des Triphenyläthans; in alkoholischer Lösung mit HCl behandelt, liefert es eine sehr gut krystallisirende Verbindung, $C_{23}H_{24}ClO_4$, von unbekannter Struktur. Die Sulfitverbindung ist nicht krystallisirbar, mit Manganat ist nicht das Homologon des oxydirten Aurins zu erhalten. E) Leukomethylaurin, $C_{20}H_{18}O_3$, giebt kein Triacetylderivat. Das Studium der Einwirkung von Brom, Blausäure und Ammoniak auf Aurin und Methylaurin ist im Gange; ebenso die Untersuchung eines neuen blauen Körpers, der bei der Reduktion Leukaurin liefert. *Schotten.*

Ueber Farbstoffbasen aus Furfurol v. H. Schiff (*Ann. Chem. 201, 355—368*) ist durch die Correspondenzen des Verfassers bereits kurz mitgetheilt worden. *Pinner.*

Ueber Alizarinblau v. C. Graebe (*Ann. Chem. 201, 333—354*). Zu dem in diesen Berichten (Bd. XI, 522, 1646, Bd. XII, 1416) bereits Mitgetheilten ist hier nachzutragen, dass das Anthrachinolin mit Jodäthyl sich zu einem völlig substituirten Ammoniumjodid vereinigt und dass es durch Chromsäure leicht zu einem Chinon, $C_{17}H_9NO_2$, oxydirt werden kann. Dieses Chinon, welches gelbe, bei 185° schmel-

zende Nadeln bildet, besitzt schwach basische Eigenschaften. Seine Salze werden durch viel Wasser zersetzt. Das Chlorhydrat ist schwer löslich, das Platindoppelsalz ein gelber, krystallinischer Niederschlag, das Pikrat bildet gelbe, in Weingeist und Benzol schwer lösliche Nadeln. Pinner.

Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfosäure von R. Bourcart (*Bull. Soc. Chim. 33, 294—265*). Recapitulation der auf Seite 1418 und 1588 dieser Berichte XII beschriebenen Resultate. G.

Elektrolyse des Terpentinöls v. A. Renard (*Compt. rend. 90, 531—534*). Bei der Elektrolyse eines Gemisches von 80 ccm Weingeist, 20 ccm 50procentiger Schwefelsäure und 25 ccm Terpentinöl löst sich das letztere allmählich zu einer tiefbraunen Flüssigkeit auf. Auf Zusatz des doppelten Volums Wasser zu der Lösung scheidet sich ein fast schwarzes Oel ab, welches bei der Destillation unter Zurücklassung von vielem Colophonium sich als ein Gemisch von Essigäther, Terpentinöl, Cymol und einem Terpentinölmonohydrat erweist. Dieses Hydrat, $C_{10}H_{18}O$, ist eine gelbliche, bei 210—214° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9511 bei 10°. Durch Brom wird es in heftiger Reaktion in Wasser und das leicht zersetzliche Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, zerlegt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefbrauner Farbe, anscheinend unter Rückbildung von Tereben. Durch mässig starke Salpetersäure wird es zu einer Säure $C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$ und Oxalsäure oxydirt. Durch Salzsäuregas wird es geschwärzt. — Ausser diesen durch Wasser abscheidbaren Verbindungen bleibt in der wässerigen Lösung noch eine Sulfosäure gelöst, welche in der Weise gewonnen wird, dass die mit Kreide neutralisirte saure Flüssigkeit nach Entfernung des Gypses zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand mit Weingeist versetzt wird. Beim Abdampfen krystallisirt das Kalksalz einer Säure, $C_{12}H_{24}SO_7$, die durch das Bleisalz gereinigt, eine gummiartige, sehr hygroscopische Masse darstellt. Sie soll die Constitution $C_8H_{17}(CO_2C_2H_5).CO_2H.SO_3H$ besitzen. Pinner.

Zur Constitution des Cinchonins und Cinchonidins v. Zd. H. Skraup (*Ann. Chem. 201, 291—333*). Dem bereits in diesen Berichten (*Bd. XII, 231, 1104, 1107*) Mitgetheilten ist hier hinzuzufügen, dass bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure circa 50 pCt. Cinchoninsäure, welche jetzt bestimmt als Chinolincarbonsäure angesprochen wird, $C_{10}H_7NO_2$, gewonnen wird, und dass ausser der Cinchoninsäure nur Kohlensäure und etwas Ameisensäure mit Sicherheit als Oxydationsprodukte nachgewiesen werden konnten. Von der Cinchoninsäure wurden ausser den bekannten Metallsalzen noch die durch Wasser leicht zerlegbaren, leicht krystallisirbaren Verbindungen mit Säuren dargestellt: $C_{10}H_7NO_2HCl$, $C_{10}H_7NO_2.HNO_3$

und $(C_{10}H_7NO_2)_2 . H_2SO_4$. Die Cinchoninsäure wird durch Kaliumpermanganat lediglich zu der von Weidel Oxycinchomeronsäure genannten Säure oxydirt, welche als Pyridintricarbonsäure $C_8H_5NO_6$ erkannt wurde. Sie krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ H_2O und liefert zwei Silbersalze, das neutrale Salz $C_8H_2NO_6Ag_3$ als körnigen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, und das secundäre Salz $C_8H_3NO_6Ag_2 + H_2O$ in langen, weissen Prismen, ferner das schleimige, lichthimmelblaue, neutrale Kupfersalz $(C_8H_2NO_6)_2Cu_3 + 9H_2O$, und das saure Salz $C_8H_3NO_6Cu + 3\frac{1}{2}$ H_2O als lichtblauen, krystallinischen Niederschlag, endlich das neutrale Kalksalz $(C_8H_2NO_6)_2Ca_3 + 13$ H_2O (in der Kälte allmählich, in der Hitze sofort sich krystallinisch abscheidend) und das saure Salz $C_8H_3NO_6Ca + 2\frac{1}{2}$ H_2O. Das mittelst Phosphorpentachlorid erhaltene Säurechlorid, welches bei 40 mm Druck bei 205—206° destillirt, färbt sich auch im Dunkeln tief roth, erstarrt zum Theil zu salmiakähnlichen Krystallen und wird durch Wasser wieder in die ursprüngliche Säure übergeführt. Das Kalksalz liefert bei der trockenen Destillation Pyridin, die freie Säure dagegen die Pyridincarbonsäure. Beim Erhitzen des Cinchonins mit concentrirtester Bromwasserstoffsäure im Wasserbade entsteht die dem Zorn'schen Chlorcinchonid entsprechende Bromverbindung und zwar zunächst das in verdünnter Bromwasserstoffsäure unlösliche saure Bromhydrat, $C_{19}H_{23}BrN_2O . 2$ HBr, aus welchem durch Ammoniak das aus Weingeist in weissen Schüppchen krystallisirende Bromcinchonid, $C_{19}H_{23}BrN_2O$, erhalten werden kann. Bezüglich der theoretischen Auseinandersetzungen muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Pinner.

Zur Constitution des Cinchonins und Cinchonidins v. Zd. H. Skraup (*Wien. Acad. Ber. 1879, 534*). Die Resultate dieser Untersuchung sind von dem Autor bereits in den Ber. der d. chem. Ges. XII, 2331, sowie *Ann. chem. 201, 291* zusammengefasst worden.

Schotten.

Ueber das Homocinchonidin v. Zd. H. Skraup (*Wien. Acad. Ber. 1879, 217*). Für die Identität des Homocinchonidins mit dem Cinchonidin werden neue Beweise beigebracht. Sowohl die Basen, wie ihre Chlorhydrate und Platindoppelsalze haben dieselbe Krystallform; die Basen liefern dieselbe Jodäthylverbindung, sie zeigen ferner dieselbe Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether und dasselbe Drehungsvermögen. Schotten.

Ueber das Chinin von Zd. H. Skraup (*Wien. Acad. Ber. 1879, 228*). Der Inhalt der Abhandlung ist in den Ber. der d. chem. Ges. XII, 1104, zu finden. Schotten.

Ueber inactive Glucose oder neutralen Zucker v. U. Gayon (*Bull. Soc. Chim. 33, 252—256*) ist eine Prioritätsreclamation gegen Horsin-Déon, welcher in einer folgenden Note:

Ueber neutralen Zucker und Invertzucker v. P. Horsin-Déon (*Bull. Soc. Chim. 33, 256—257*) seine Ansprüche aufrecht erhält. Aus dem Streit geht hervor, dass durch Invertirung von Zucker zunächst neutraler (inactiver) Zucker entsteht; dieser bleibt für den Fall, dass die Reaktion in einer wenig feuchten Masse von statten ging, neutral (inactiv), während er bei Gegenwart von viel Wasser das Drehungsvermögen des normalen Invertzuckers annimmt. (Vgl. auch *diese Berichte XII, 371*).

Gabriel.

Synthese der Ulminkörper v. A. Millot (*Bull. soc. chim. 33, 262*). Ist bereits enthalten in *Compt. rend. 90, 611.*

Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. II. Die nicht basischen Bestandtheile von H. Weidel und G. L. Ciamician *(Wien. Acad. Ber. 1879, 443)*. Die Resultate sind bereits in den Ber. der d. chem. Ges. XIII, 65 enthalten.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Physiologie des Peptons und seiner physiologischen Bedeutung von Dr. Adolf Schmidt-Mülheim (*Arch. für Anat. u. Phys. 1880, S. 33—57*). Um das Pepton auf seinem Wege im Thierkörper zu verfolgen, werden quantitative Bestimmungen desselben gemacht. Nach Klärung der thierischen Flüssigkeiten in der Centrifuge und nach Ausfällen des Eiweisses durch Erhitzen mit essigsaurem Eisenoxyd, werden dieselben mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Kupfersulfat so lange versetzt, bis die entstehende weinrothe Farbe einen Stich ins Blaue bekommt. Nun wird in Glaströgen von gleichem Abstand der Wände (2cm) die zu prüfende Flüssigkeit mit einer ebenso behandelten Normalflüssigkeit, welche 1 : 3000 zusammengesetzt ist, verglichen und der abgemessenen Menge so viel Wasser zugesetzt, bis in beiden Trögen der Farbenton gleich ist. Eine einfache Rechnung ergiebt den Gehalt an Pepton. Bei geringerem Gehalte als 1 : 3000 wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und nöthigenfalls durch Thierkohle entfärbt. — Bei hungernden Hunden wird weder im Chylus noch im Blut Pepton gefunden; nach Fütterung mit Pepton resp. mit Fleisch und Fibrin tritt es im Blute auf, fehlt aber im Chylus. Mengenunterschiede im Pfortader- und Carotidenblut wurden nicht beobachtet. Nach Injectionen von Lösungen in die Halsvenen lässt sich das Pepton nur kurze Zeit nachweisen; 16 Minuten nachher ist in Blutproben jede Peptonreaktion verschwunden. Im circulirenden Blut hebt es die Gerinnungsfähigkeit auf, dieselbe erscheint erst wieder mit Eintritt der Fäulniss oder auf Zusatz von Schmidt'schem Fibrinferment. In Dosen von 10 g wirkt es in

die Säftmasse eingespritzt bei Hunden tödtlich. — Das Witte'sche Pepton enthält einen mit kalter Salpetersäure fällbaren Eiweisskörper, welcher „Propepton" genannt und für identisch mit dem Meissner'schen Parapepton gehalten wird. Preusse.

Guanidin, ein Oxydationsprodukt des Eiweisses von F. Lossen (*Ann. Chem. 201, 369—376*). Nach der Angabe von Béchamp soll bei der Oxydation des Eiweisses Harnstoff in geringer Menge entstehen, während andere Beobachter die Bildung von Harnstoff nicht nachzuweisen vermocht haben. Vom Verf. wurde nun constatirt, dass nicht Harnstoff, sondern Guanidin bei der Oxydation von Albumin mit Kaliumpermanganat entsteht. Pinner.

Ueber die Anwesenheit des Alkohols in den thierischen Geweben während des Lebens und nach erfolgtem Tode bei der Fäulniss, in Rücksicht auf Physiologie und Toxikologie von J. Béchamp (*Ann. chim. phys. 1880, 406*). Ist bereits mitgetheilt *Berichte XII, 2268.*

Analytische Chemie.

Ueber Analyse und Zusammensetzung des Weldonschlammes von G. Lunge (*Chem. News 41, 129 u. 141*). Nach Post's Versuchen (diese Berichte XII, 1454 und 1537) wäre die von Weldon aufgestellte Theorie der „Manganite", d. h. salzartiger Verbindungen von MnO_2 mit Basen, unrichtig, da er einen viel geringeren Kalkgehalt findet, als der Weldon'schen Formel entspricht, und die Methode der Titration mit Eisenoxydulsulfat und Chamaeleon lieferte andere Resultate, als die Bunsen'sche jodometrische Methode. Lunge findet dagegen, dass die beiden Methoden genau stimmende Zahlen geben. Post's Annahme, man verbrauche zu wenig Chamaeleonlösung, wenn man die zuerst eintretende, rasch wieder verschwindende Färbung als Endreaktion nimmt, da die Salzsäure dieselbe erschwere, wird als nicht zulässig bezeichnet. Die Färbung verschwindet auch bei reinen Eisenlösungen rasch wieder und ist aus der Einwirkung des Permanganats auf das Manganoxydulsalz zu erklären, wobei etwas MnO_2 gebildet wird. Die erste Rosafärbung ist die wirkliche Endreaktion. Neben der Destillationsmethode wird die directe Zersetzung des Schlammes mit Jodkalium und Salzsäure versucht. Dabei geht die Zersetzung schon in der Kälte vor sich, während Salzsäure allein längeres Kochen erfordert. Man titrirt mit arsenigsaurem Natron. Die Genauigkeit des Resultats wird durch die Gegenwart des Eisenoxyds vermindert, das aus Jodkalium Jod ausscheidet. Betreffend die Bestimmung des gesammten Mangangehalts werden mit dem Weldon'schen Chlorkalkverfahren

die Guyard'sche, später von Volhard (*Ann. chem. 198, 318*) verbesserte und die von Beilstein und Jawein (*Dingl. Journ. 1879, 234, 254*) vorgeschlagene Methode verglichen. Die letztere eignet sich besonders, wenn Mangan von Kalk und Magnesia getrennt werden soll und wenig Eisen vorhanden ist, also zur vollständigen Analyse des Weldonschlammes. Beide Methoden geben genaue Zahlen, sind aber nicht so bequem und schnell auszuführen, als das Chlorkalkverfahren. Bei diesem ist nur für reine Manganlösungen ein Zusatz von Chlorzink nöthig, bei der Untersuchung des Weldonschlammes wird dasselbe durch das vorhandene Calciumchlorid ersetzt. Auch ist es nicht nöthig, den Schlamm in Salzsäure zu lösen. Man kocht einige Minuten mit Chlorkalklösung, versetzt mit etwas Salpetersäure und Alkohol, um die geringe Menge von Uebermangansäure, die sich gebildet hat, zu zerstören und titrirt den gewaschenen Niederschlag nach dem Auflösen in Eisenvitriollösung mit Chamaeleon. Nach Post's Analysen hätte der Weldonschlamm gar keine „Basis", sondern wäre ein Gemenge von MnO_2 mit Manganoxydul, etwas Kalk, Magnesia und Eisenoxyd, von letzteren aber lange nicht genug enthaltend, um Weldon's saures Manganit $(RO)_2MnO_2$ bilden zu können. Aber er hat einen Weldonschlamm analysirt, der mit der 4000fachen Menge Wasser gewaschen war, wobei der Kalk wahrscheinlich als Bicarbonat fortgewaschen war. Erneute vollständige Analysen eines Weldonschlammes haben mit Weldon's Theorie und mit den Zahlen, welche in den Fabriken gefunden wurden, vollständig übereinstimmende Resultate geliefert. Aus einer neueren Abhandlung Post's (*Ber. XIII, 50*) geht hervor, dass er das Mangan vom Kalk durch Brom in essigsaurer Lösung getrennt hat. Es ist aber bekannt, dass hierbei Kalk mit niedergerissen wird. Am besten dient hier die Fällung mit Schwefelammonium in der Siedehitze. Uebrigens hat Post noch zwei Analysen eines nicht ausgewaschenen Schlammes veröffentlicht, deren Berechnung einen für Weldon's Theorie genügenden Gehalt an „Basis" ergibt. WIII.

Ueber die Erscheinung des „Strahlens" (flashing) bei Versuchen mit Gold und über den Einfluss der Metalle der Platingruppe auf dieselbe v. A. D. van Riemsdyk (*Chem. News 41, 126*). Wenn man Gold mit überschüssigem Blei bei hoher Temperatur zusammenschmilzt und die flüssige Legirung dann vorsichtig abkühlen lässt, so erkaltet sie bis unter den Schmelzpunkt, ohne dass sie erstarrt. Plötzlich glüht sie hell auf, indem sie sich wieder bis zum Schmelzpunkt erwärmt und beginnt dann erst zu erstarren. Diese Erscheinung ist mit dem Ausdruck „Strahlen" (flashing) bezeichnet worden. Am schönsten zeigt sie sich, wenn man 250 mg Gold, 25 mg Kupfer 625 mg Silber mit 3—3.5 mg Blei zusammenschmilzt. Das Verhalten dieser Legirung entspricht dem von Fahren-

heit beschriebenen Verhalten des Wassers, das unter 0° abgekühlt werden kann, dann aber plötzlich erstarrt, indem es sich wieder bis auf 0° erwärmt, oder dem übersättigter Lösungen, die bei Berührung mit einem Krystall unter Wärmeentwickelung erstarren. Auch das flüssige Metall wird bei Berührung mit einem Golddraht sofort fest und „strahlt", da es durch die latent gewesene Wärme wieder bis zum hellen Glühen erhitzt wird. Die meisten andern Metalle haben, wenn sie der Legirung in geringer Menge zugesetzt werden, keinen wesentlichen Einfluss auf die Erscheinung des „Strahlens". Nur die Metalle der Platingruppe, mit Ausnahme der duktilen Glieder derselben, des Platins und des Palladiums, hindern die Verzögerung des Erstarrens und damit die Erscheinung des Strahlens. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass Platin und Palladium mit Gold vollkommen legirt werden können, so dass die Legirung im geschmolzenen Zustand eine homogene Masse bildet, während dies bei den andern der Gruppe angehörigen Metallen nur schwierig zu erreichen ist. — Man hat darnach eine einfache Methode, um die Gegenwart dieser Elemente in dem Gold von Münzen, Kunstwerken u. s. f. nachzuweisen. Man cupellirt etwa 0.5 g mit überschüssigem Blei bei hoher Temperatur und sieht zu, ob der geschmolzene Regulus strahlt. — Das meiste Gold des Handels etweist sich dann als nicht frei von diesen Metallen der Platingruppe, besondes von Osmiumiridium. — Das Schwefelsäureverfahren genügt nicht zur Reinigung. Auch das Cupellationsverfahren zur Prüfung des Goldes gibt bei Gegenwart dieser Metalle falsche Resultate. Sie bleiben auch bei der Behandlung mit Salpetersäure im Gold zurück, so dass der Goldgehalt zu hoch gefunden wird. Häufig findet man, dass das Gold in den Münzen, wenn es auf die Ziehbank kommt, zerspringt. Wahrscheinlich rührt dies von einem Gehalt an Iridium oder Osmiridium her. Die einzige Methode, das Gold rein zu erhalten, ist die Lösung in Königswasser, wobei diese Platinmetalle zurückbleiben. VIII.

Ueber die Bestimmung der Stickstoffverbindungen in den verschiedenen Stadien der Schwefelsäurefabrikation von James Mactear (*Chem. News 41, 16; 43; 52; 67*). Um den Kammerprocess zu controliren, werden gemessene Mengen Gas aus dem Abzugskanal durch Normalnatronlauge geleitet, diese mit Salzsäure zurücktitrirt und dann gewichtsanalytisch die Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz wird auf Salpetrigsäure berechnet. Letztere kann auch direct durch die bekannte Reduktion in Ammoniak bestimmt werden. Dieser Bestimmungsmethode der Salpetrigsäure ist von Lunge der Vorwurf gemacht worden, dass bisher noch keine Art der Ausführung bekannt geworden sei, welche gestatte, allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln. Dem gegenüber vertheidigt Mactear diese Methode, indem er zumal auf die Untersuchungen von Eder (*Zeitschr. anal. Chem. XVI,*

267, 314) hinweist. Dafür greift er die Permanganatmethode Lunge's an, weil dieselbe weder auf die in der nitrosen Schwefelsäure vorhandene Salpetersäure, noch auf arsenige Säure Rücksicht nehme. Lunge (*Chem. News 41, 78*) erwidert hierauf, dass er die Genauigkeit nur der bis dahin bekannten Reduktionsmethoden in Zweifel gezogen, nicht aber die Ammonmethode principiell verworfen habe. Hinsichtlich der Anwendbarkeit der Permanganatmethode weist er darauf hin, dass die Gay-Lussac-Säure nur minimale Mengen von Salpetersäure enthalte, wie denn Mactear selbst bei absichtlich falsch geleitetem Process nur 5.92 pCt. des vorhandenen Stickstoffs als Salpetersäure habe nachweisen können. Einige andere Einwürfe Mactear's werden als Folge von Missverständnissen und auf Druckfehlern beruhend, nachgewiesen. Mylius.

Ueber eine neue Methode der Spektralbeobachtung von J. N. Lockyer (*Chem. News 41, 84*). Zum Zweck der spektralanalytischen Untersuchung einiger Metalle (Na, K, Li, Mg) bei verschiedenen Temperaturen hat Lockyer 1) in der Flamme eines Bunsenbrenners, 2) in derselben Flamme oder in einem Gebläse beim Durchschlagen des elektrischen Funkens und 3) in einer luftleer gepumpten Glasröhre bei verschiedenen Temperaturen mit einem gewöhnlichen Brenner und beim Durchschlagen des Funkens beobachtet. Es zeigt sich, dass Linien, welche man bei niederer Temperatur beobachtet, bei höherer Temperatur verschwinden und anderen Linien Platz machen, und dass die Spektrallinien, welche man bei den höchsten Temperaturen sieht, am besten mit denen des Sonnenspektrums übereinstimmen. Eine Erklärung findet diese Erscheinung in der Hypothese, dass Schwingungen von Molekülgruppen Spektrallinien erzeugen, und dass diese Gruppen bei höherer Temperatur dissociirt werden. Es sollen nun Tabellen angefertigt werden, in welchen die Spektralerscheinungen für verschiedene Temperaturgrade aufgezeichnet sind, in der Hoffnung, dass das Studium derselben Aufschlüsse geben wird über die Art und Weise, in welcher sich die Moleküle, die in den heissesten Sternen schwingen, bei niedrigeren Temperaturen zu Gruppen vereinigen, aus welchen schliesslich die festen Körper zusammengesetzt sind. Hierhin gehören auch folgende Beobachtungen: Wir kennen Linien, welche im Sonnenspektrum vorkommen und solche, welche man nicht darin findet. Man hat die verschieden dicken Linien im Sonnenspektrum, und in Spektren von weniger heissen Lichtquellen. Ferner ist bemerkenswerth das Verhalten der Metalle beim Verdampfen im luftleeren Raume bei möglichst niederer Temperatur und bei allmählicher Erhöhung derselben, wobei man gewisse Linien, getrennt von den andern, mit welchen sie gewöhnlich gesehen werden, beobachten kann. Wenn in verschiedenen chemischen Verbindungen eines Metalles dasselbe in verschiedenen Molekulargruppen existirt

so könnten wir durch spektralanalytische Untersuchungen im Stande sein, den Hitzegrad zu bestimmen, welchem die Molekulargruppirung, die hier durch chemische Affinität erzeugt ist, entspricht. Bei weiterer Untersuchung der einzelnen Metalle auch in ihren einzelnen Oxydationsstufen und für möglichst verschiedene Hitzegrade, ist Aussicht vorhanden, eine Entwicklung der Molekulargruppen zu verfolgen. Die Thalèn'schen Grundlinien werden vielleicht Aufschluss über die Bildung der verschiedenen Elemente geben. VIII.

Eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Wismuths von M. Kuhara (*Chem. News 41, 153*). Die gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuths mittelst arsensauren Natrons ist unter Zuhülfenahme der Boedeker'schen Methode in eine massanalytische verwandelt worden. — Man setzt einen kleinen Ueberschuss einer gemessenen Menge von Dinatriumarseniatlösung von bestimmtem Gehalt zu der salpetersauren Wismuthlösung, versetzt nach Vollendung der Reaktion mit etwas Ammoniak, säuert mit Essigsäure schwach an und titrirt das überschüssige Arseniat mit Urannitrat. Die genauesten Resultate geben die Lösungen von 20.87 g Dinatriumarseniat und 43.2 g krystallisirtem Urannitrat in 1 Liter Wasser. VIII.

Analyse der Wässer der Bourboule, E. Willm (*Bull. Soc. Chim. 33, 292—295*). Die sorgfältigen Analysen der verschiedenen Quellen (Choussy, Perrière, Sedaiges) bieten besonders die interessante Erscheinung, dass das Arsen fast ausschliesslich im wasserlöslichen Theil des Verdampfungsrückstandes zu suchen, also offenbar als arsensaures Alkali im Wasser enthalten ist. Auch Jod, Bor und Lithium findet sich in fast allen diesen Quellen. Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung der Mineralquellen von Crausac (Aveyron), von E. Willm (*Compt. rend. 90, 547*). Dieses Mineralwasser enthält fast ausschliesslich Salfate, darunter beträchtliche Mengen von Aluminium- und Mangansulfat, dagegen gar kein Eisen, obwohl es seine Entstehung der Auswaschung von Pyriten, die seit Jahrhunderten sich in Brand befinden, verdankt. Es enthält ferner Nickelsulfat (0.0007 g im Liter) und Spuren von Zinksulfat. Der Trockenrückstand beträgt circa 4 g pro Liter. Pinner.

Abfertigung des Herrn W. Hempel durch H. Kolbe und Ernst von Meyer (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 385*). Die Arbeit von W. Hempel: „Beitrag zur Beurtheilung der Salicylsäurefrage" (*Berichte VIII, 1657*) wird kritisirt. In derselben war der Nachweis versucht worden, dass ein analytischer Fehler Hrn. H. Kolbe und E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem. N. F. XII, 178*) zu dem Schlusse geführt habe, Salicylsäure verliere allein deshalb in Bierwürze an gährungshemmender Kraft, weil sie in ähnlicher Weise wie durch phosphorsaures Natron theilweise chemisch gebunden werde. Für die

Versuche und Berechnungen, auf welche Hempel seine Ansicht stützt, wird nachgewiesen, dass sie auf fehlerhafter Grundlage ruhen.

Mylius.

Bestimmung des Glycerins im Wein von Hip. Raynaud (*Bull. Soc. Chim. 33, 259—262*). Da bei der üblichen Extraction des Glycerins aus Weinen (besonders bei gegypsten) bedeutende Mengen mineralischer und auch fremder organischer Materien mit in den Auszug übergehen, so ändert Verfasser das Verfahren der Extraction dahin ab, dass er den zu untersuchenden Wein nach Eindampfen auf $\frac{1}{5}$ seines Volums zur Entfernung der Alkalien mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, abfiltrirt, dem Filtrat schwach überschüssiges Barytwasser hinzugefügt und, nach dem Verdunsten im Vacuum mit Alkoholäther extrahirt, welcher nach dem Abdampfen (und Trocknen über Phosphorsäure) beinahe reines Glycerin hinterlässt. Für den Fall, dass das Glycerin noch gewisse, nicht flüchtige Beimengungen enthält, kann man es bestimmen, indem man es bei 180° in einer evacuirten Röhre aus einem Schiffchen abdestillirt und den Rückstand vom Gesammtgewicht abzieht.

Gabriel.

---

245. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Cecil N. Hake in Douglashall-Westeregeln. Behandlung von Carnallitsalzen behufs Darstellung von Kaliumsulfat. (D. P. 9108 v. 13. October 1878.) Die Stassfurter Rohsalze (mit etwa 16 pCt. Chlorkalium als Carnallit) werden in der geringsten Menge Wasser gelöst, und die Lösung wird mit einer Mischung von Gyps und Kieserit versetzt. Es tritt folgende Reaktion ein.

$$4\,(KCl + MgCl_2) + MgSO_4 + CaSO_4 = (K_2SO_4 + CaSO_4 + 2\,(KCl + MgCl_2) + 3\,MgCl_2.$$

Das Doppelsulfat von Kalium und Calcium wird calcinirt und dann mit siedendem Wasser behandelt, welches das Kaliumsulfat in Lösung bringt.

Joseph Townsend in Glasgow. Darstellung von Soda, Pottasche, Schwefelsäure und Chlor. (Engl. P. 1703 v. 30. April 1879.) Die Erfindung betrifft Verfahren, in welchen Magnesium- und Aluminiumsalze, sowie Kieselsäure zur Verwendung kommen. Die Reaktionen sind im wesentlichen schon längst bekannt.

1) Etwa 50 kg Magnesiumsulfat und 48¼ kg Chlornatrium werden innig gemischt und nach der Trocknung in einer Retorte auf 210° C. erhitzt. Zugleich wird Dampf eingelassen. Während Salzsäure entweicht, bleiben als Reaktionsprodukte Natriumsulfat und Magnesia. (Das bekannte, von Ramon de Luna schon 1855 ausgeführte Verfahren.)

2) 50kg Magnesiumsulfat, 48¾kg Chlornatrium und 25kg Kieselsäure werden gemischt, getrocknet und in einer Retorte auf 400 bis 650° C. erhitzt. Die poröse Masse wird in verticalen Retorten aus feuerfestem Thon weiter erhitzt, während atmosphärische Luft durchgeleitet wird. Unter Entwickelung von Chlor bleibt Magnesiumsilicat und Natriumsulfat. An Stelle der Kieselsäure kann Thon benutzt werden.

3) Dieselbe Mischung wird mit Wasserdampf behandelt. Nachdem die Entwickelung von Salzsäure nachgelassen hat, wird die Mischung in feuerfesten Gefässen sehr stark geglüht. Schwefelsäure destillirt ab und Magnesia und Natriumsilicat bleiben zurück.

4) Kainit wird mit Kieselsäure oder Silicaten gemischt und der gleichen Behandlung unterworfen. Als Reaktionsresultat bleibt Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsilicat und Aluminat.

5) Bis auf 44° C. erwärmte Chlormagnesiumlösung von 80 bis 100° Twaddle, die mit etwa 10 pCt. Manganoxyd versetzt ist, wird unter Zutritt von Luft gerührt. Es entwickelt sich Chlor in continuirlicher Weise, wenn man gemäss der Zersetzung des Chlormagnesiums Salzsäure zusetzt. Ein Zusatz von 25—30 pCt. Chlorcalcium erleichtert den Process. (Durch Clemm, Dingl. pol. J. 173, S. 127, schon früher bekannt geworden.)

John Berger Spence in London. Verarbeitung metallischer Schwefelverbindungen. (Engl. P. 1855 v. 9. Mai 1879.) Erze, welche die Sulfide von Blei, Zink, Eisen, Kupfer und Silber enthalten, deren Herkunft und mineralogische Bestimmung aber nicht angegeben wird, sollen fein gepulvert werden. Das mit Oel angemachte Pulver benutzt der Erfinder als „blaue“ Farbe. Oder er calcinirt dasselbe, mit bereits geglühtem Erz gemischt. Dann wird die Masse mit Schwefelsäure behandelt und wiederum geglüht. Durch Wasser werden dann die Sulfate von Zink und Kupfer ausgezogen, aus welcher Lösung das letztere Metall durch Zink gefällt wird. Nach Trennung des Blei- und Silbersulfats vom Eisenoxyd soll letzteres als Eisenroth verwendet werden. Auch diese Trennungsmethoden werden als neu beansprucht.

Actiengesellschaft Croix in Croix bei Roubaix. Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Blausäure und ihrer Derivate aus Trimethylamin. (D. P. 9409 v. 27. September 1879.) Zur Gewinnung der Produkte, welche entstehen, wenn die Dämpfe von käuflichem Trimethylamin durch glühende Gefässe geleitet werden, Blausäure, Ammoniak und Leuchtgase, haben die Erfinder einen passenden Apparat construirt. Die Dämpfe werden zunächst durch Schwefelsäure oder Salzsäure geleitet, um das Ammoniak zu binden. Alsdann gelangen dieselben in einen mit Rührapparat versehenes Be-

hälter, der mit Aetzkali und darin suspendirtem Eisenoxyd gefüllt ist. Hier bildet sich gelbes Blutlaugensalz. Die Condensationsgefässe stehen in Verbindung mit einer Saugepumpe, welche die übrig bleibende Leuchtgase in einen Gasbehälter führt.

H. Büssing in Braunschweig. Fällen von Bleiweiss aus Lösungen von basisch essigsaurem Blei. (D. P. 4505 v. 16. Juni 1878.) Das Gefäss, in welchem Kohlensäure auf die Bleilösung einwirkt, enthält eine rotirende Welle, deren radiale Stäbe Gitter aus Holzgeflecht tragen. In dem untern spitz zulaufenden Theile des Bottichs befinden sich zwei Heizrohre, um die Bleilösung anzuwärmen, ferner ein Rohr, welches die Kohlensäure einleitet und eine Schnecke, welche das gefällte Bleiweiss, nach der Ausleeröffnung befördert.

Raphael Meldola in Hackney Wiek. Farbstoffe aus den Sulfonsäuren der Phenole und den Diazosulfonsäuren der Amine. (Engl. P. 1864 v. 10. Mai 1879.) Der Erfinder stellt Diazofarben dar, welche die Sulfogruppen mindestens drei mal enthalten, indem er die Diazosulfosäuren des Anilins, Naphtylamins u. s. w. auf Phenol- (Naphtol-, Resorcin- u. s. w.) -sulfosäuren einwirken lässt. Es werde Orange- und Scharlach-Farbstoffe in verschedenen Tönen gebildet.

Orange wird z. B. erzeugt, indem zunächst eine Lösung von zehn Gewichttheilen Sulfanilsäure im zwanzigfachen Gewicht Wasser mit vier Th. Natriumnitrat unter Zusatz von Salzsäure diazotirt werden. Die Diazosulfanilsäure wird in eine Lösung von neunzehn Th. von β-naphtoldisulfosaurem Natrium im achtfachen Gewicht Wasser gegossen. Nach der Neutralisation mit Ammoniak wird der Farbstoff ausgesalzt.

In ähnlicher Weise wird aus Xylidinsulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure Scharlach dargestellt.

Herrmann Günther in Berlin. Herstellung einer schwarzen Buchdruckfarbe, welche auch als Aetzgrund dienen kann. (D. P. 9566 v. 28. October 1879.) Dieselbe besteht aus vierzig Th. Pech oder Asphalt, achtundzwanzig Th. rectificirtem Terpentinöl acht Th. Anilinviolet, vierundzwanzig Th. Rückstand der Destillation von schwerem Harzöl.

Fr. Grässler in Canstatt beansprucht zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren neben Vitriolöl auch die Anwendung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurechlorhydrin. (D. P. 9384 v. 28. September 1879; Zusatz zu D. P. 4186 v. 12. Mai 1878.)

Henry Parkes in Birmingham. Neuerungen in der Verarbeitung von Nitrocellulose. (Engl. P. 1869 v. 10. November 1879.) Die Nitrocellulose wird, um formbar zu werden, erweicht durch Zusatz verschiedener Stoffe, Tetrachlorkohlenstoff und Campher (gleiche Theile), Schwefelkohlenstoff und Campher; auch verwendet Erfinder

die Lösung, welche man erhält, wenn schweflige Säure auf Campher geleitet wird; ferner Lösungen von Campher in Benzolin, Gasolin, Naphta, Terpentin, Paraffin und Oel und dgl. Auch Befeuchten der Nitrocellulose mit Alkohol genügt. Die erweichte Masse wird mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen, Harzen in erhitzten Formen gepresst.

In einem zweiten Patent beansprucht Henry Parkes die Verwendung der durch die oben genannten Mittel erweichten Nitrocellulose in Verbindung mit Schellack und Glycerin oder Castoröl als Firniss. (Engl. P. 1866 v. 10. Mai 1879.)

Alex. Scott, Jos. Duncan Scott und Thom. Robertson Ogilvie in Greenock. Reinigung von Zuckerlösungen. (Engl. P. 1809 v. 10. November 1879.) Um die Salze aus der Zuckerlösung zu entfernen, lassen die Erfinder diese in ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol laufen. Enthält die vom Niederschlag filtrirte Flüssigkeit noch organische Verunreinigungen, so wird dieselbe mit Kalk bis zur alkalischen Reaktion versetzt, oder es wird mehr Kalk zersetzt um Kalksaccharat zu fällen.

Nach einem andern Verfahren wird die Zuckerlösung mit Alkohol versetzt und dann wird Calciumsaccharat gefällt. Es bietet ebenso wenig etwas neues, als das erstere.

Matthew Bird in London. Ersatzmittel für Leder. (Engl. P. 1879 v. 13. Mai 1879.) Zerkleinerte Lederabfälle werden mit Pflanzenfasern, vorzugsweise gebrauchten Gerberinden, unter Zusatz von Talk, Asbest, Fischleim gemischt und zwischen Walzen oder in Formen gepresst.

Richard Mead Atwater in Melville und James Whitall in Philadelphia. Neuerungen an Glasöfen und in der Glasbereitung. (D. P. 8387 v. 29. Februar 1879.) Der Glassatz wird in einem besonderen drehbaren Ofen bei der hierzu erforderlichen hohen Temperatur geschmolzen. Alsdann wird das fertige Glas in einen anderen Ofen, der als Arbeitsofen dient und weit weniger stark erhitzt ist, abgelassen. Die abziehende Wärme der Oefen dient dazu, die Kühlöfen für die fertige Glasware auf der erforderlichen Temperatur zu erhalten.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Mai 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Berichtigungen.

Jahrgang XII, S. 2428, Z. 7 v. u. ist hinter „2290„ einzuschalten „Gutzeit, H“.
Jahrgang XIII, No. 5, S. 512, Z. 4 v. o. lies: „ein“ statt „eine“.
- - - 513, - 12 v. u. lies: „Kohlenstoffbindung“ statt „Kohlenstoffverbindung“.
- - - 519, - 2 v. u. lies: „recht“ statt „nicht“.
- - - 527, - 10 u. Z. 12 v. o. lies: „RC(S)NHR′“ statt „S···R···C···NHR′“ und „RC(SR″)NR′“ statt „SR″···R···C···NR′“.
- No. 6, S. 762, Z. 20 v. o. ist vor „Pikrinsäureverbindung“ einzufügen „bei 148° schmelzende“.

Sitzung vom 10. Mai 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Otto Huber, Apotheker, Rue Cherif-Pacha, } Alexandrien
Dr. med. Alfonso Vernoni, } [Aegypten];
Johannes Agema, Univ.-Apotheker, Leiden;
M. Whitley Williams, London SW, 18 Kempsford Gardens, Earl's Court;
Basil Wm. Valentin,
Percy B. Mills,
John R. S. Kelbon,
Edward D. Chester,
Thomas Hughes,
W. H. Perkin,
B. M. Stockwell,
H. A. Lawrance,
} London, Royal School of Mines; South Kensington Museum;
Wm. A. Cornaby, Kent, Upper Sydenham;
Dr. Louis Habel, Assistent am physiologischen Institut in Bonn;
Dr. Martin Jaffé, Berlin, Dorotheenstrasse 30;
Dr. med. Schiffer, Berlin, Charlottenstrasse 24;
Joseph Resch, Färbereibesitzer, Ilz (Steiermark);
Julian Freydl, Assistent a. d. techn. Hochschule in Graz.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ferd. Rohling, jr., Münster i. W., Wollbeckerstrasse 80 (durch E. Nölting und C. de la Harpe);

Alfred Einhorn,
Albert Hölzer,
Karl Grimm,
Theodor Lehrfeld,
Hugo Goebel,
Louis Schwab,
} stud. chem.; Chem. Hauptlaborat. in Tübingen (durch L. Meyer und W. Städel);

Alexander Zagoumenny, Assist. a. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften,
Johann Bogomolez,
Alexander Krakau,
} Chem. Univ.-Laborat.,
} St. Petersburg (durch G. Wagner und D. Pawlow;

Frederick Woodland Toms, Camden Road, NW., London, Busby Place 7 (durch W. Hodgkinson und A. Greenaway);

Paul Georgievits, Deutsch Polanka [Ungarn] (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);

Louis Musculus, Freiburg i. Baden
Rudolf Meyer, Berlin NW., Georgenstrasse 34/36
} (durch E. Baumann und F. Tiemann);

M. Balsohn, Paris, Rue de Seine 22 (durch A. Etard und E. Demarçay);

Albert Blank, Elberfeld, Breitestr. 6 (durch W. Wolff und F. Tiemann);

A. Chase Palmer, Baltimore, Md. U. S. A. Johns Hopkins University (durch J. Remsen und H. Morse);

Otto Hehner, F. C. S.; London E. C., 54 Holborn Viaduct (durch E. Fischer und P. Friedländer);

Frank V. Pool, Chemist to the Celluloid Mftry Comp., Newark N. 7, 295 Ferry Street
Charles E. Colby, Assistent, School of Mines, New Yersey
} (durch A. W. Hofmann und P. Austen);

Gustav Koelle, Berlin, Kalkscheunenstrasse 2 II (durch S. Gabriel und J. Zimmermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

v. Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. III. Lfrg. 8. (Vom Herausgeber.)
v. Pebal, L. Das chemische Institut der k. k. Universität Graz. Wien 1880. (Vom Verfasser.)
Muck, F. Ueber zwei neue Mineralvorkommen auf der Grube Schwelm. Sep. Abdr. (V.)
Mitgau, L. Bericht über die in Berlin, Amsterdam, Rochdale, Manchester, Croydon, Leamington und Abington eingeführten Systeme der Stüdtereinigung. Braunschweig 1880. (Von Hrn. Landauer.)
Kleinschmidt, Fritz. Ueber Isoindol. Inaug. Diss. Tübingen 1879. (V.)

Von Herrn Prof. A. Müller:

Müller, Alexander. Die Spüljauchenberieselung bei Paris. Sep. Abdr.
Scheiding, August. Das Feuer-Closet mit Closetofen und Abdampfapparat. Berlin 1879.
Liernur, Ch. T. Ueber die Canalisation von Städten auf getrenntem Wege. [Vortrag.] (Fankfurt a/M.)
Müller, Alexander. Die Ansprüche der Landwirthschaft auf die städtischen Dungstoffe. Sep. Abdr. Berlin 1880.
Städtereinigung, Besprechungen mehrerer darauf bezüglicher Schriften.
Müller, Alexander. Nachträge betr. die Städtereinigung in Dordrecht und München.
— Beiträge zur Städtereinigungsfrage.
Schweder, V. Die Spüljauchenberieselung. Berlin 1875.
Rudneff, Wladimir. Ueber Amidoverbindungen von tertiären Kohlenwasserstoff-Radicalen. Kasan 1879. (V.) [In russischer Sprache.]

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

246. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die Werthbestimmung von Zink und Zinkstaub.

(Eingegangen am 12. Mai.)

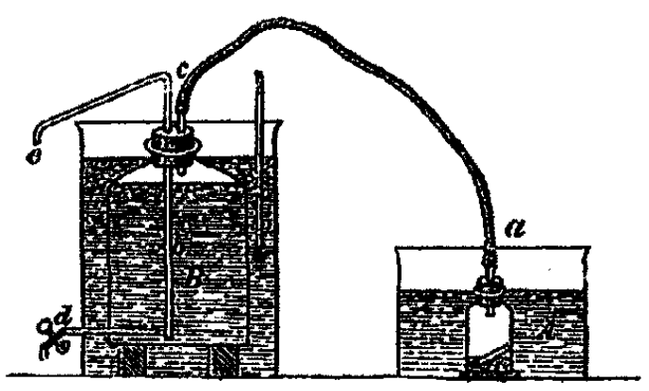
Die Beimengungen des käuflichen Zinks bestehen wesentlich aus Blei; Eisen, Antimon und namentlich Arsen treten nur in ganz untergeordneten Mengen auf. Cadmium findet sich nur in gewissen Zinksorten, meist in Quantitäten von 0.02—0.06 pCt. Nur ausnahmsweise begegnet man Zinkproben, die 0.1—0.3 pCt. Cadmium enthalten. Man kann sich daher rasch ein ungefähres Bild von der Reinheit einer Handelswaare verschaffen, wenn man eine gewogene Menge Zink in Salzsäure löst und den entwickelten Wasserstoff misst. Je bleireicher ein Zink ist, um so weniger Wasserstoff wird es entwickeln. Den Wasserstoff misst man durch Verdrängen von Wasser, wie es F. Schulze [1]) in der von ihm vorgeschlagenen gasvolumetrischen Methode ausführte.

Die ersten Versuche, welche Hr. Th. Wilm auf unsere Veranlassung mit dem Schulze'schen Apparate ausführte, gaben keine befriedigenden Resultate. Die Temperaturschwankungen im Zersetzungsgefäss, das Auffangen des Wasserstoffs in getheilten Messcylindern, das

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 289.

Einstellen auf den ursprünglichen Druck u. s. w., alle diese Umstände schlossen ganz erhebliche Fehlerquellen ein. Nach mehrfach abgeänderten Vorrichtungen sind wir endlich auf die Construction eines Apparates gelangt, welcher es gestattet schnell und mit grosser Genauigkeit gasvolumetrische Bestimmungen vorzunehmen.

Das in einem Röhrchen abgewogene Zink (2—3 g) bringt man in eine Glasbüchse *A*, giesst die Salzsäure (spec. Gew. = 1.10) hinein (11 ccm auf je 1 g Zink) und verschliesst die Büchse durch einen Kautschuckstöpsel, durch welchen das Entwickelungsrohr *a* hindurchgeht. Dasselbe ist durch einen Kautschuckschlauch mit dem Rohre *c* verbunden, welches kurz unter dem Stöpsel der Flasche *B* mündet. In demselben Stöpsel befindet sich das zweimal gebogene Rohr *b*, das — so weit es in die Flasche *B* hineinragt — mit einer Theilung in Cubikcentimeter versehen ist. Die Flasche *B* besitzt bei *d* eine durch Kautschuckschlauch und Quetschhahn verschliessbare Abflussröhre. *A* und *B* befinden sich in geräumigen, mit Wasser gefüllten Behältern, um stets auf gleicher Temperatur erhalten zu werden.



Bei Beginn des Versuches wird die Flasche *B* mit Wasser gefüllt, und *A*, nach dem Einbringen von Zink und Salzsäure, in den Wasserbehälter gestellt. Durch das Aufsetzen des Stöpfsels in *A* ist natürlich ein Druck im Apparat entstanden und das Wasser im getheilten Rohre gestiegen. Aendert sich der Stand des Wassers im Rohre *b* nicht mehr, so lässt man aus *d* Wasser ab, bis das Wasser in der Flasche *B* und im Rohre *b* auf gleichem Niveau steht. Jetzt wird die Büchse *A* aus dem Wasser herausgenommen und durch Neigen derselben Salzsäure zum Zink gebracht. Augenblicklich beginnt die Wasserstoffentwickelung und es fliesst bei *e* Wasser ab, welches man in einem tarirten Kolben auffängt. Um das Kühlwasser nicht unnütz zu erwärmen, lässt man die Büchse *A* während des Lösens des Zinks ausserhalb stehen und bringt sie nur zuletzt wieder in das Wassergefäss zurück. Bleibt der Stand des Wassers im Rohre *b* unverändert, so lässt man aus *d* in den tarirten Kolben so lange Wasser ausfliessen, bis wieder ein gleiches Niveau in *B* und *b* erreicht ist.

Nun liesst man den Barometerstand ab, notirt die Temperatur des Wassers im Behälter von *B* und wägt das verdrängte Wasser auf einer Tarirwage, welche bei 1 kg Belastung noch 0.1 g angiebt.

Alle Einstellungen und Ablesungen lassen sich scharf ausführen und, ist einmal alle Säure mit dem Zink vermischt, so kann der Apparat sich selbst überlassen werden.

Bei der Berechnung der Resultate ist nur eine Correktion für die im Rohre *b* enthaltene Wassermenge anzubringen. Zu Anfang des Versuches und zuletzt, jedesmal wenn das Wasser in *B* und *b* auf gleiches Niveau gebracht wird, hat man den Stand des Wassers am getheilten Rohre *b* abzulesen. Man erfährt dadurch, wie viel Wasser aus dem Rohre *b* abgeflossen ist. Diese Wassermenge entspricht natürlich keinem verdrängten Wasserstoff und wird daher vom Gesammtgewichte des Wassers im tarirten Kolben abgezogen.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, stellten wir Versuche mit einem käuflichen, sehr reinem Zinke an, das nur 0.005 pCt. Blei und 0.013 pCt. Cadmium enthielt.

	Angewandtes Zn	Temp.	Barom.	Wassermenge (corr.)	Zink
1.	2.8358	16.1°	771.9 mm	1033.7 g	99.87 pCt.
2.	1.0615	16.2 -	772.0 -	387.2 -	99.92 -
3.	3.0013	16.8 -	771.6 -	1097.4 -	99.83 -
4.	3.2743	17.2 -	769.9 -	1204.8 -	100.05 -
5.	3.4360	17.5 -	769.7 -	1264.8 -	99.93 -
6.	3.0742	15.6 -	764.1 -	1129.8 -	99.90 -
7.	3.3554	15.6 -	764.1 -	1235.3 -	100.08 -
8.	3.4354	16.0 -	764.5 -	1262.5 -	99.77 -
9.	3.7135	16.2 -	764.6 -	1364.7 -	99.69 -
10.	3.3020	15.7 -	762.0 -	1218.0 -	99.94 -
11.	3.4000	15.5 -	768.1 -	1265.3 -	99.93 -
12.	3.6352	16.6 -	768.7 -	1331.9 -	99.72 -
13.	3.5782	15.0 -	767.8 -	1303.1 -	99.77 -
14.	3.1622	14.2 -	751.8 -	1173.5 -	99.88 -
15.	3.0580	13.7 -	749.6 -	1135.9 -	99.93 -
16.	3.3346	13.8 -	750.1 -	1238.4 -	100.00 - .

Im Mittel enthält daher das Zink 99.89 pCt. reines Metall. (Bei der Berechnung der Resultate ist das Atomgewicht des Zinks = 65.06 und das Gewicht von 1 l Wasserstoff = 0.089578 g angenommen.)

Da möglicherweise ein Luftgehalt des Wassers und ebenso die Luft in der Büchse von Einfluss sein könnte, haben wir in mehreren Versuchen zunächst das Wasser mit Wasserstoff gesättigt und ebenso alle Luft aus den Apparaten durch dieses Gas verdrängt.

1) 3.3689 g bei 15.6° und 767.0 mm gaben 1286.1 g H_2O = 100.01 pCt. Zn.
2) 3.1081 - - 16.5° - 766.1 - - 1144.9 - - = 99.97 - -
3) 3.2401 - - 16.5° - 766.1 - - 1193.8 - - = 99.99 - -
4) 3.1773 - - 16.7° - 766.1 - - 1170.4 - - = 99.87 - -.

Im Mittel: 99.96 pCt. Zink.

Die Differenz ist ganz unbedeutend und es erscheint daher überflüssig, das Verfahren in dieser Weise zu compliciren.

Dasselbe Zink analysirten wir nach dem trefflichen Verfahren von **Fresenius** [1]), wobei das Zink im Luftstrome in Säure gelöst und der entweichende Wasserstoff durch Kupferoxyd verbrannt wird.

3.0037 g Zink gaben 0.8274 g Wasser = 99.79 pCt. } Mittel:
6.0734 g - - 1.6736 - - = 99.82 - } 99.80 pCt.

Von besonderem Werthe ist unser Verfahren für die Analyse von **Zinkstaub**, weil der einfache Apparat überall aufgestellt werden kann, keines Verbrennungsofens bedarf und jede Probe sich selbst überlassen bleiben kann. Auch hat man nur die Substanz genau abzuwägen, alle übrigen Ablesungen und Wägungen sind in kürzester Zeit beendet. Freilich dauert die Analyse nach unserem Verfahren etwas länger als bei der Gewichtsanalyse, weil man nicht erwärmen kann und die letzten Spuren Zinkstaub sich nur langsam lösen. Da aber der Apparat absolut keiner Bewachung bedarf, so fällt dieser Umstand gar nicht in's Gewicht.

Bei der Analyse von Zinkstaub hat man — wie bereits **Fresenius** hervorhob — grosse Sorgfalt auf die Herstellung einer Durchschnittsprobe zu verwenden und muss mindestens 3—4 g in Arbeit nehmen. Ferner hat man zu berücksichtigen, dass der Zinkstaub **kohlensaures Salz** enthält. Das Ableitungsrohr in der Büchse ist daher mit einem **U**-förmigen Natronkalkrohr zu verbinden, welches mit der Büchse in das Kühlwasser getaucht wird.

1) 3.8551 g bei 15.0° und 750.4 mm gaben 1157.0 g H_2O = 80.34 pCt. Zn.
2) 3.9994 - - 13.8° - 754.8 - - 1194.7 - - = 80.84 - -

Mittel = 80.59 pCt. Zn.

Derselbe Zinkstaub, nach **Fresenius** analysirt, ergab:

1) 4.7460 g gaben 1.0463 g Wasser = 79.85 pCt. Zink.
2) 5.1291 - - 1.1412 - - = 80.60 - -

Mittel = 80.10 pCt. Zink.

Ueber weitere Anwendungen unseres Apparates zur gasvolumetrischen Analyse werden wir in unserer nächsten Abhandlung berichten.

St. Petersburg. Technologisches Institut.

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 17, 465.

247. Josiah P. Cooke: Das Atomgewicht des Antimons.

Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Harvard College.)

(Eingegangen am 10. Mai; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

In meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand (Proc. XII, 1) begründete ich meine, seitdem vollkommen bestätigte Ansicht, dass das Bromid des Antimons zur Zeit die geeignetste Verbindung zur Bestimmung des Atomgewichts dieses Elements ist. Die Resultate von 15 Analysen von 5 verschiedenen Präparaten des Bromids, welche damals veröffentlicht wurden, ergaben für das Atomgewicht des Antimons als Mittelwerth 120.00, als Grenzwerthe aller 15 Analysen 119.4 und 120.4, und derjenigen 6, in welche ich das meiste Vertrauen setzte, 119.6 und 120.3. Das bei diesen Bestimmungen verwendete Antimonbromid war zuerst durch fraktionirte Destillation, dann durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt worden. In dem so gewonnenen Produkt wurde das Brom in der gewöhnlichen Weise gewichtsanalytisch als Bromsilber bestimmt. Obwohl die Resultate so übereinstimmend erschienen, als es unter den ungünstigen Bedingungen möglich ist, wie sie durch die Gegenwart einer grossen Menge Weinsäure in der Lösung des Antimonbromids nothwendig geschaffen werden, so war es doch einleuchtend, dass die Uebereinstimmung weit davon entfernt war, eine für die Bestimmung eines Atomgewichts wünschenswerthe zu sein, und mein grösstes Vertrauen in die Genauigkeit des Mittelwerthes — unabhängig von der bemerkenswerthen Uebereinstimmung mit früheren Resultaten — war in der Thatsache begründet, dass sich die bekannten Fehlerquellen gegenseitig aufhoben. Meine Schlüsse wurden daher mit grosser Vorsicht gezogen und die Hoffnung ausgesprochen, dass ich nach einer noch gründlicheren Behandlung des Gegenstandes im Stande sein würde, das Problem mit einer so vollkommenen Kenntniss der beregten Beziehungen wieder aufzunehmen, dass ich schärfere und zugleich entscheidendere Resultate erreichen könne, als sie damals möglich waren. Unglücklicher Weise hat diese Untersuchung aus unvorhergesehenen Gründen verschoben werden müssen.

In meiner letzten Abhandlung beschrieb ich einen einfachen Apparat, welchen ich zur Sublimation von Antimonjodid construirt hatte, und in einer Anmerkung zu dieser Abhandlung sagte ich, dass ich denselben Apparat zur Gewinnung von Antimonbromid verwendete und dass er vorzügliche Resultate verspreche. Meine in dieser Hinsicht gehegten Erwartungen sind vollkommen erfüllt worden; das

Produkt lässt, was Schönheit und Beständigkeit betrifft, nichts zu wünschen übrig. Die feinen, nadelförmigen Krystalle sind ganz farblos und zeigen den schönsten Seidenglanz. Bei Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln können sie beliebig lange Zeit aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, und es ist daher leicht, das Gewicht des zu analysirenden Materials bis auf 0.1 mg genau zu bestimmen. Ich habe die Umstände sorgfältig studirt, welche bei der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Bestimmung des Broms in einer wässrigen Lösung von Antimonbromid und Weinsäure zu Fehlern führen können. Diese Umstände sollen in einer späteren, ausführlicheren Abhandlung erörtert werden. In dieser vorläufigen Notiz habe ich nur Raum, um meine Ueberzeugung zu constatiren, dass die kleinen Differenzen in den neulich gewonnenen Resultaten nur in der analytischen Methode begründet sind, nicht aber von einer Unbeständigkeit des Materials herrühren, und weiter, dass sich diese Fehlerquellen bis zu einem gewissen, sehr hohen Grad controliren lassen. Ueberdies habe ich gefunden, dass die volumetrische Bestimmung des Broms durch Silber von diesen Fehlerquellen kaum berührt wird. Ich habe daher eine Methode der Atomgewichtsbestimmung des Antimons ausgedacht, welche bei allen Vortheilen der früher angewendeten, gewichtsanalytischen Bestimmung frei von ihren Fehlern ist.

Wäre das Atomgewicht des Antimons 122, so würden 1.79 g Silber erforderlich sein, um das Brom von 2 g Bromid zu fällen, während, wenn wir 120 annehmen, 1.8 g Silber nöthig würden. Nun ist es leicht, volumetrisch $\frac{1}{100}$ von dieser Differenz mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Ich habe daher mit aller Sorgfalt einen Regulus von reinem metallischen Silber hergestellt, welchen ich glühte und zu einem dünnen Band auswalzte. Dann wog ich 2—4 g in der beschriebenen Weise dargestelltes Antimonbromid ab, löste es in wässriger Weinsäurelösung, brachte das Ganze in eine Literflasche und füllte diese bis auf etwa 500 ccm auf. Hierauf wog ich sehr genau eine etwas kleinere Quantität Silber ab, als sie sich für die vollständige Fällung des Broms berechnete. Dieses Silber wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockniss verdampft und das Silbersalz in die Flasche gespült, welche das Antimonbromid enthielt. Sobald sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit geklärt hatte, wurde die geringe, additionelle Menge normaler Silberlösung, welche zur vollständigen Fällung erforderlich war, aus einer Bürette zugesetzt und mit den üblichen Vorsichtsmassregeln gemessen. Ich benutzte keinen fremden Indicator, da es wichtig war, kein neues, möglicher Weise zerstörendes Element in das Experiment zu bringen und da bei der Titration von Brom mit Silber die normalen und uns geläufigen Erscheinungen, welche das Ende der Reaktion anzeigen,

grosse Schärfe besitzen. Die Einzelheiten einer dieser Bestimmungen waren folgende:

Das Gewicht des verwendeten Antimonbromids betrug 2.5032 g; zur Fällung des Broms aus der Lösung dieses Salzes wären 2.2404 g Silber nöthig gewesen, wenn das Atomgewicht des Antimons 122, dagegen 2.2529, wenn es 120 wäre. Ich wog mit einer Genauigkeit, wie wenn ich ein Gewichtsstück justiren wollte, die kleinere der angegebenen Quantitäten Silber ab, und nachdem ich das reine Metall in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand in Wasser aufgenommen hatte, gab ich das Ganze in die Literflasche, welche das Antimonbromid in der oben beschriebenen Weise gelöst enthielt. Es wurde dann gefunden, dass 12.4 ccm einer normalen Silberlösung (1 g Silber auf 1 l) nöthig waren, um die Fällung zu vollenden. Man sieht, dass die verbrauchten Gewichtsmengen Antimonbromid und Silber so mit absoluter Genauigkeit bestimmt werden konnten und ich setze das grösste Vertrauen in diese Werthe bis zu 0.1 mg. Ueberdies muss bemerkt werden, dass die volumetrische Methode nur angewendet wurde, um die Differenz zweier Atomgewichtsannahmen zu schätzen und dass, wenn die Methode nur bis auf $\frac{1}{10}$ von der zu messenden Quantität genau wäre, sie uns das Atomgewicht innerhalb $\frac{2}{10}$ einer Einheit genau geben würde; während wenn, wie wir annehmen dürfen, die Methode bis auf 1 pCt. genau war, das Atomgewicht innerhalb $\frac{2}{100}$ einer Einheit bestimmt wurde.

Nach der oben beschriebenen Methode wurden die folgenden Resultate erhalten; die Buchstaben a und b bezeichnen Präparate verschiedener Darstellung.

Gew. des angew. $SbBr_3$	Ag	pCt. Br	Ber. Atmgew. von Sb
a 1. 2.5032	2.2528	66.6643	120.01
a 2. 2.0567	1.8509	66.6620	120.02
a 3. 2.6512	2.3860	66.6644	120.01
b 4. 3.3053	2.9749	66.6696	119.98
b 5. 2.7495	2.4745	66.6653	120.01
	Mittelwerthe:	66.6651	120.01.

Mittelwerthe der 15 früher veröffentlichten Bestimmungen	66.6665
Sb = 120 verlangt	66.6666
Sb = 122 verlangt	66.2983.

Um die Resultate noch weiter zu controliren, sammelte ich die Bromsilberniederschläge der beiden letzten Bestimmungen, wusch sie mit allen den Vorsichtsmassregeln aus, welche die Erfahrung als nothwendig vorschreibt, und bestimmte ihre Gewichte zuerst nach dem

Trocknen bei 150° C., dann nach dem Erhitzen bis zur beginnenden Schmelze. In b 6 ergab sich bei der zweiten Wägung ein Verlust von 0.1 mg, in b 7 von 0.2 mg. Dies ist ein schlagender Beweis, dass die Niederschläge keine merklichen Mengen von Weinsäure oder weinsaurem Salz einschliessen konnten. Bei meinen Bestimmungen wurde übrigens, wie schon in der frühern Abhandlung gesagt ist, derselbe Tiegel häufig, obwohl nicht immer, gebraucht. Es ist auch ersichtlich, wie diese beiden letzten Bestimmungen zwei wesentlich verschiedene Atomgewichte liefern, obgleich das Material mit dem von b 4 und b 5 identisch war.

	$SbBr_3$	AgBr	pCt. Br	Ber. Atmgew. von Sb
b 6.	3.3053	5.1782	66.665	120.01
b 7.	2.7495	4.3076	66.667	120.00
		Mittelwerthe:	66.666	120.00.

Endlich ist es offenbar, dass diese Gewichtsbestimmungen im Zusammenhang mit den entsprechenden, volumetrischen Bestimmungen mir den überzeugendsten Beweis sowohl von der Reinheit des verwendeten Silbers lieferten, als der des Broms im Antimonbromid, welches die Basis dieser Atomgewichtsbestimmungen ist. Bei einem Vergleich von b 6 und b 7, mit b 4 und b 5 erhielt ich die folgenden Resultate:

1. 2.9749 g Silber gaben 5.1782 g Bromsilber
2. 2.4745 g „ „ 4.3076 g „ .

Daraus folgt das Verhältniss des Silbers zum Brom:

1. 108.00 Silber zu 79.99 Brom
2. 108.00 „ „ 80.01 „

Mittelwerthe: 108.00 80.00.

Dies ist das Verhältniss des Atomgewichts des Silbers zu dem des Broms; es stimmt bis in die zweite Decimale mit den Bestimmungen von Stas und denen von Dumas überein.

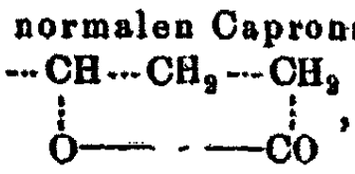
Zum Schluss ist es mir ein Vergnügen, den HH. G. de N. Hough und G. M. Hyams, die mich bei dem experimentellen Theil dieser Untersuchung bestens unterstützt haben, meinen Dank auszusprechen.

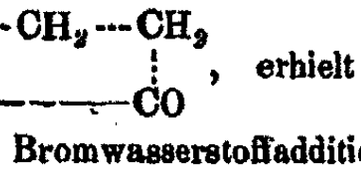
248. Rudolph Fittig: Notiz über neue Lactone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Abhandlung über die ungesättigten Säuren (Ann. Chem. Pharm. 200, 21) sprach ich (S. 62) die Erwartung aus, dass das dort beschriebene Lacton der Oxyisocapronsäure wohl nicht lange der einzige Repräsentant dieser Körpergruppe in der Milchsäurereihe bleiben werde. Diese Vermuthung ist rascher, als ich glaubte, in Erfüllung gegangen und schon heute kann ich der Gesellschaft eine Mittheilung über drei neue, derselben Gruppe angehörende Verbindungen machen.

Das Lacton der normalen Capronsäure, $C_6H_{10}O_2$, wahrscheinlich  , entsteht in ansehnlicher Menge beim Kochen der Bromcapronsäure aus Hydrosorbinsäure mit Wasser. Die Quantität der Zersetzungsprodukte, welche Hr. Landsberg früher bei dem Studium dieser Reaktion erhalten hatte, war immer weit hinter der theoretischen zurückgeblieben. Ich habe deshalb die Versuche wiederholt und konnte mit Leichtigkeit das Lacton isoliren. Aus 7 g der Bromcapronsäure erhielt ich nahezu 3 g des Lactons. Dasselbe siedet bei 220°, also 13° höher als die isomere Verbindung aus der Terebinsäure.

Das Lacton der normalen Valeriansäure, $C_5H_8O_2$, wahrscheinlich  , erhielt Hr. Messerschmidt durch Zersetzung des Bromwasserstoffadditionsproduktes der Allylessigsäure von Zeidler mit Wasser. Es ist das Hauptprodukt bei dieser Reaktion. Sein Siedepunkt liegt bei 206—207°.

Das dritte Lacton mit 7 Kohlenstoffatomen wurde von Hrn. Amthor durch trockne Destillation der mit der Terebinsäure homologen Terpenylsäure dargestellt. Es siedet bei 203—204°, ist aber bis jetzt noch nicht genauer untersucht.

Alle diese Verbindungen gleichen sich in ihren Eigenschaften sehr. Es sind farblose Flüssigkeiten, von schwachem, nicht unangenehmen Geruch, die ganz constant und ohne Zersetzung sieden und sich in Wasser leicht zu neutral reagirenden Flüssigkeiten auflösen. Bei der Destillation der wässrigen Lösungen gehen sie unzersetzt mit über. Aus ihrer Lösung werden sie durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium als Oelschicht abgeschieden und lassen sich am besten mit trocknem, kohlensauren Kalium entwässern. Auch bei Siedehitze zersetzen ihre Lösungen die kohlensauren Salze nicht oder äusserst langsam. Bei

längerem Kochen mit stark basischen Hydroxyden liefern sie Salze der entsprechenden Oxysäuren, aus diesen ist es uns bis jetzt aber nicht gelungen, die Säuren selbst zu isoliren, weil diese äusserst leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das Lacton und Wasser zerfallen.

Wir sind damit beschäftigt, das chemische Verhalten dieser interessanten Körpergruppe eingehend zu studiren und haben in dieses Studium auch das Cumarin, den Hauptrepräsentanten der aromatischen Lactone, mit hineingezogen.

Strassburg, den 1. Mai 1880.

---

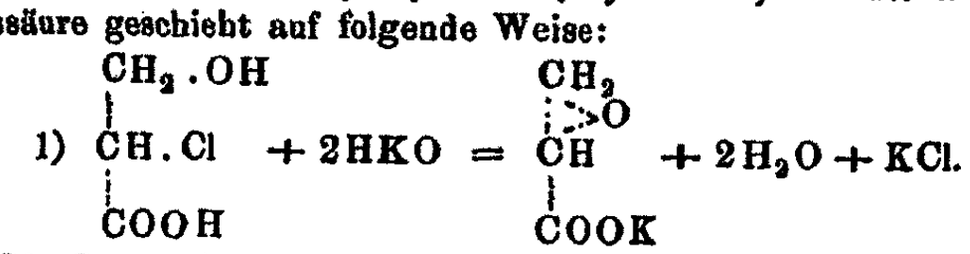
249. P. Melikoff: Ueber die Constitution der flüssigen Chlormilchsäure und Oxyacrylsäure (Glycidsäure).

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

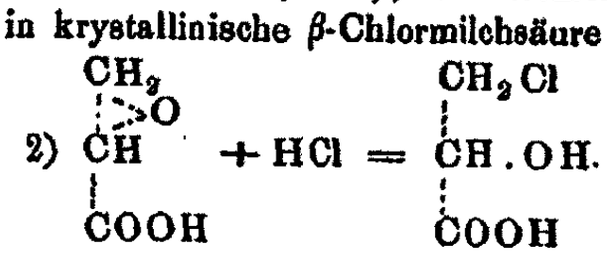
Um die Frage zu lösen, welche von den Milchsäuren der flüssigen Chlormilchsäure entspricht, liess ich auf die mit 2—3 Vol. Wasser verdünnte Chlormilchsäure äquivalente Mengen von Zink und Schwefelsäure einwirken. Nachdem die Reaktion beendigt war, was etwa 24 Stunden dauerte, destillirte ich die gebildete, flüchtige Fettsäure, die sich nach der Analyse des Silbersalzes als Propionsäure erwies, mit Wasserdampf ab. Die zurückgebliebene Milchsäure habe ich mit Aether ausgezogen und sie 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre bei 120° C. mit Jodwasserstoff erwärmt. Bei dieser Reaktion bildete sich krystallinische β-Jodopropionsäure, deren Schmelzpunkt bei 82.5° lag.

Diese Bildung der β-Jodopropionsäure zeigt unzweifelhaft, dass diese Milchsäure Hydracrylsäure war, woraus folgt, dass die flüssige Chlormilchsäure Chlorhydracrylsäure (also α-) ist.

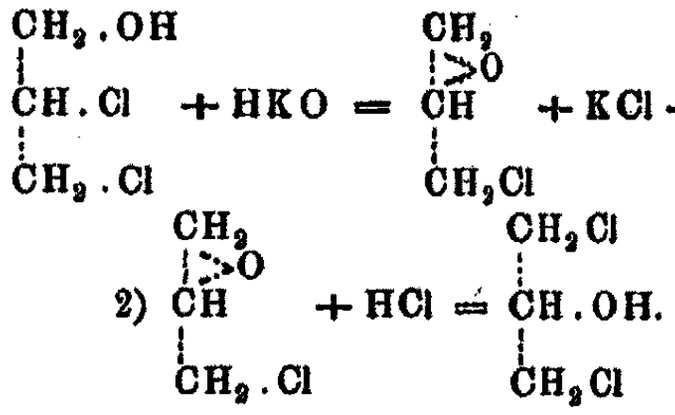
Die Bildung der Oxyacrylsäure (Glycidsäure) aus der α-Chlormilchsäure geschieht auf folgende Weise:



Die Oxyacrylsäure (Glycidsäure) addirt leicht, wie ich schon gezeigt habe (diese Berichte XIII, 271), die Elemente der Salzsäure und geht dabei in krystallinische β-Chlormilchsäure über.



Diese Reaktion ist der Bildung des Epichlorhydrin aus Dichlorpropylalkohol und dem Uebergange des ersteren bei Einwirkung der Salzsäure in Dichlorhydrin völlig analog.



Die leichte Fähigkeit der Oxyacrylsäure, sowie ihrer Salze, die Elemente des Wassers zu fixiren, welche Reaktion sogar bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, deutet auf den anhydridähnlichen Charakter derselben: Oxyacrylsäure ist das erste innere Anhydrid der Glycerinsäure.

Ich bezeichnete diese Säure nach ihrer empirischen Zusammensetzung als Oxyacrylsäure und wollte mich nicht eher über die Constitution derselben aussprechen, bis ich die Untersuchungen über dieselbe beendigt habe, um so mehr, als die von mir in meiner vorläufigen Mittheilung angeführten Thatsachen so scharf die Eigenschaften und den Charakter der Oxyacrylsäure bestimmen, dass ich es nicht für nothwendig hielt, in einer vorläufigen Mittheilung mich über die Constitution dieser Säure zu verbreiten. Die Mittheilung von Hrn. Erlenmeyer, welche mir in Folge meiner Abwesenheit erst vor ein paar Tagen unter die Hände kam, bestimmte mich, mich über die Constitution der Chlormilch- und Oxyacrylsäure auszusprechen.

Hr. Erlenmeyer findet die von mir vorgeschlagene Benennung „Oxyacrylsäure“ unpassend und schlägt anstatt dessen vor, sie „Oxypropionsäure“ zu benennen. Da die Oxyacrylsäure das erste Anhydrid der Glycerinsäure ist, so halte ich es für zweckmässig sie als Glycidsäure zu bezeichnen. Wie das Glycid ein Anhydrid des Glycerins ist (Hanriot. Compt. rend. 88, 384), so steht auch die Glycidsäure in demselben Verhältnisse zur Glycerinsäure.

Im XII. Jahrgang dieser Berichte, Seite 2227, theilte ich über die Bildung der Amidomilchsäure mit. Das Entstehen dieser Amidomilchsäure kann entweder durch die Substitution des Chlors durch die Amidogruppe erklärt werden, dann ist die Constitution dieser Amidosäure $CH_2 . OH --- CH . NH_2 --- CO . OH$, oder man muss annehmen, dass Ammoniak wie Aetzlauge wirkt, indem sich Salzsäure abspaltet, und diese sich im Momente der Glycidsäurebildung zu letzterer hinzu-

addirt. In diesem Falle muss sich aus beiden Chlormilchsäuren eine und dieselbe Amidomilchsäure bilden. Die Glycidsäure addirt nun wirklich Ammoniak und giebt eine Amidoverbindung, mit deren Untersuchung ich augenblicklich beschäftigt bin.

Odessa, Universitätslaboratorium.

---

250. P. Melikoff: β-Brommilchsäure.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Brommilchsäure wird ähnlich der Chlormilchsäure aus Oxyacrylsäure (Glycidsäure) durch Addition von Bromwasserstoff gebildet. Der Bromwasserstoff addirt sich dabei, dem Chlorwasserstoff analog, unter Wärmeentwicklung. Nach Entfernung des Bromwasserstoffüberschusses und Ausziehen mit Aether erhielt ich durchsichtige, prismatische Krystalle der β-Brommilchsäure, deren Schmelzpunkt bei 89—90° liegt. Diese Säure löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Aether. Ihre Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet
Br	47.41 pCt.	47.34 pCt.
C	21.49 -	21.30 -
H	3.23 -	2.95 -

Odessa, Universitätslaboratorium.

---

251. C. Böttinger: Ein Wort zu O. Fischer's Aufsatz über Diamidotriphenylmethan.

(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte, Seite 665, findet sich ein Aufsatz von Otto Fischer über Diamidotriphenylmethan, welcher mich zu einigen sachlichen Bemerkungen veranlasst.

1) Zunächst habe ich auf den Vorwurf des Hrn. O. Fischer, ich hätte die Base $C_{19}H_{18}N_2$ als Diamidotriphenylmethan aufgefasst aber den „sicheren“ Nachweis hierfür nicht erbracht, zu entgegnen, dass ich „hierzu“ meiner Ansicht nach gar nicht berechtigt war, da ich Hrn. E. Fischer im Anfang des Jahres 1878 versprochen, sein Gebiet nicht streifen zu wollen. Einestheils aus diesem Grunde unterliess ich es damals über die Bildung von Triphenylmethan aus Benzol und Benzalchlorid durch Vermittlung von Zinkstaub zu berichten, andererseits aber, weil Hr. E. Fischer mich brieflich (Anfangs 1878. Der Brief ist die Antwort auf ein Schreiben, in welchem

ich Hrn. E. Fischer von meinen Entdeckungen in Kenntniss setzte) auf die vorzügliche Aluminiumchloridmethode aufmerksam gemacht hatte. Nur weil die HH. E. u. O. Fischer in ihrer Abhandlung „Ueber Rosanilin“ (Ann. Chem. Pharm. 194) die Bildungsweisen des Triphenylmethans aufnahmen, ohne mich zu erwähnen, habe ich meinem Aufsatze (diese Berichte XII, 975) eine sich auf diesen Gegenstand beziehende (durchaus unpersönliche) Note angereiht. Ich habe es aus oben angegebenen Gründen unterlassen, in diesem Aufsatze über die Gewinnung von Triphenylmethan durch Diazotiren meiner Base $C_{19}H_{18}N_2$ zu berichten, jedoch nicht versäumt, Hrn. Anschütz in Bonn von meinem Funde brieflich in Kenntniss zu setzen.

2) Betreffs des Satzes „Böttinger hat die freie Base nicht ganz rein erhalten, da er den Schmelzpunkt „um 75°“ angiebt, erlaube ich mir auf meinen Aufsatz (diese Berichte XII, 975) hinzuweisen und auszusprechen, dass meine Angaben über die aus der „reinen Benzolverbindung“ abgeschiedenen Base correkte sind, dass vielleicht zwei Basen existiren oder eine Base besteht, welche in physikalisch verschiedenen Zuständen aufzutreten vermag. Durchaus analoge Verhältnisse vermochte ich ja auch in meiner Untersuchung über „Benzalsulfid und Sulfobenzaldehyd“ (diese Berichte XII, 1053) nachzuweisen.

Darmstadt, 18. April 1880.

---

252. Julius Thomsen: Die Verbrennungswärme des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verbrennungswärme des Schwefels ist schon vor vielen Jahren durch eine Reihe sorgfältig durchgeführter Versuche von Favre und Silbermann gemessen worden. Die Versuche wurden mit dem Verbrennungscalorimeter (nicht mit dem Quecksilbercalorimeter) angestellt und gaben als Resultate, dass 1 g rhombischer Schwefel beim Verbrennen zu schwefliger Säure 2220 Wärmeeinheiten entwickelte, oder 1 Atom = 32 g 71040^c (Ann. chim. phys. III, 34, 448).

Im Jahre 1877 publicirte Hr. Berthelot (Compt. rend. 84, 674) als Resultat seiner Untersuchung, dass der rhombische (octaëdrische) Schwefel bei der Verbrennung nur 69100^c entwickele, d. h. um 1940^c weniger als durch Favre und Silbermann gefunden wurde. Die Versuche wurden in derselben Weise, wie die erstgenannten ausgeführt, nur dass Hr. Berthelot einen Verbrennungsraum von Glas benutzte. Als Ursache des abweichenden Resultates vermuthet Hr. Berthelot die Bildung einer grösseren Menge Schwefelsäureanhydrid in den erstgenannten, als in seinen Versuchen, in welchen sie freilich nicht gemessen, sondern nur durch vorläufige Versuche annähernd bestimmt

wurde. Auch bestimmt Hr. Berthelot nicht das Gewicht der gebildeten schwefligen Säure, sondern nur das Gewicht des verbrannten Schwefels. Die Correctionen der beobachteten Wärmeentwickelung betrug 4—5 pCt., d. h. etwa 3000°, was auf weniger günstige Dispositionen deutet und die Genauigkeit der Resultate zweifelhaft macht. Es schien mir deshalb nothwendig, die Verbrennungswärme des Schwefels durch eigene Versuche zu messen.

Meine Untersuchung, welche ich später im Journ. f. pract. Chem. näher beschreiben werde, wurde mit dem von mir für ähnliche Verbrennungsversuche construirten, ganz aus Platin gefertigten Calorimeter angestellt. Eine Abbildung und genaue Beschreibung dieses Calorimeters, welches ich schon für viele Untersuchungen benutzt habe, findet sich im Journ. f. pract. Chem. 21, 479.

In meinen Versuchen wurde sowohl das Gewicht des verbrannten Schwefels als dasjenige der gebildeten Produkte, Schwefligsäure und Schwefelsäureanhydrid, besonders bestimmt. Der Schwefel wurde in einer kleinen, aus einem $\frac{1}{20}$ mm dicken Platinblech gebildeten Schale gewogen und verbrannt; die Entzündung des Schwefels wurde im Calorimeter durch einen Inductionsfunken hervorgebracht. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtete sich an den Wänden des Verbrennungsraumes und der 1.8 m langen, spiralförmig gewundenen Abkühlungsröhre; es wurde nach Abschluss jeden Versuches in Wasser gelöst und das Gewicht desselben durch Titrirung der Lösung bestimmt. Die gebildete schweflige Säure wurde durch eine concentrirte Chromsäurelösung absorbirt und deren Gewicht bestimmt. Der angewendete Sauerstoff war sorgfältig getrocknet und wurde mit geregelter Geschwindigkeit dem Calorimeter, welches mit 1600 g Wasser beschickt war, zugeführt.

Die Versuche wurden theils mit rhombischem, theils mit monoklinischem Schwefel ausgeführt; beide waren völlig rein und verbrannten ohne Spur von Asche. Ersterer war aus Schwefelkohlenstoff in schönen, regelmässigen Krystallen krystallisirt, völlig getrocknet und vom Schwefelkohlenstoff befreit; letzterer wurde kurz vor jedem Versuche geschmolzen und durch Abkühlung krystallisirt.

Die Resultate sind in der folgenden Tafel zusammengestellt, in der die beiden ersten Reihen in Grammen das Gewicht der gebildeten Produkte enthalten, die dritte das daraus berechnete Gewicht des verbrannten Schwefels, die vierte das wirklich abgewogene Gewicht Schwefel, die fünfte die totale Wärmeentwickelung, die sechste die durch Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäureanhydrid entbundene Wärme, die siebente die der normalen Verbrennung zu schwefliger Säure entsprechende Wärmemenge, die achte und neunte schliesslich die Verbrennungswärme für 1 Atom Schwefel (32 g),

erstere aus der abgewogenen Schwefelmenge, letztere aus dem Gewicht der Produkte berechnet.

		Rhombischer Schwefel.			Monokliniscber Schwefel.	
SO_2		5.295	5.349	5.082	4.920	—
SO_3		0.102	0.121	0.133	0.129	0.078
Schwefel	berechnet	2.6885	2.7230	2.5940	2.5115	—
	abgewogen	2.7026	2.7146	2.5919	2.5172	2.5940
Wärmeentwickelung		6033	6091	5810	5687	5852
		41	49	53	52	31
		5992	6042	5757	5635	5821
Wärmeentwickelung für 32 g Schwefel		70950	71220	71080	71636	71810
		71320	71000	71020	71800	—

Die Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels ist demnach 71083°, wenn man für die Berechnung desselben das abgewogene Gewicht des Schwefels benutzt; rechnet man aber mit dem aus dem Gewicht der Verbrennungsprodukte abgeleiteten Gewicht des verbrannten Schwefels, so wird die Verbrennungswärme 71113°. Die beiden Resultate sind als identisch zu betrachten, und es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass der Schwefel völlig verbrannt worden ist. Die Verbrennungswärme des monoklinischen Schwefels ist 71725°; auch hier zeigt sich dieselbe Uebereinstimmung der Resultate, wenn diese Grösse einerseits aus dem abgewogenen, andererseits aus dem berechneten Gewichte des verbrannten Schwefels berechnet wird.

Die Verbrennungswärme des Schwefels ist demnach meinen Versuchen zufolge

(S, O_2) = 71080° rhombischer (octaëdrischer) Schwefel,

(S, O_2) = 71720° monokliniscber Schwefel.

Der Uebergang vom monoklinischen zum rhombischen Schwefel ist nach diesen Werthen von einer Wärmeentwickelung von 640° begleitet.

Da Favre und Silbermann als Verbrennungswärme des rhombischen Schwefels 71040°, Hr. Berthelot dagegen nur 69100° gefunden hat, ist die von Favre und Silbermann gemachte Bestimmung genau, diejenige des Hrn. Berthelot dagegen um 2.7 pCt. zu niedrig ausgefallen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Mai 1880.

253. R. H. C. Nevile u. A. Winther: Ueber die Constitution der Produkte der Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf aromatische Amidokörper und die sechs isomeren Dibromtoluole.

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Einwirkung von Brom auf Amidokörper.

Alle Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Anilins, welche das Chlor und Brom in der Metastellung zur Amidogruppe besitzen, sind nicht durch directe Einwirkung von Brom auf Anilin oder Acetanilid erhalten worden. Die Produkte einer solchen Einwirkung gehören der Ortho- und Parareihe an. Acetanilid liefert bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf seine wässerige Lösung Mono- und Disubstitutionsprodukte, die Monoprodukte gehören der Parareihe an, die Disubstitutionsprodukte der Para- und Orthoreihe. Anilin bildet beim Einleiten von Chlor sofort Trichloranilin von der Constitution $1(NH_2)\,2(Cl)\,4(Cl)\,6(Cl)$, bei der Einwirkung von Jod und bei vorsichtiger Behandlung mit Brom und Chlor entstehen Monosubstitutionsprodukte der Parareihe. So entsteht aus Chlor und Acetanilid Dichloracetanilid[1]) 1. 2. 4, aus Brom und Acetanilid oder Para- oder Orthobromacetanilid Dibromacetanilid 1. 2. 4, aus Anilin und Chlor Trichloranilin 1. 2. 4. 6, aus Anilin, Para- und Orthobromanilin mit Brom Tribromanilin 1. 2. 4. 6, aus Metabromanilin oder Dibromanilin 1. 2. 5 und Brom Tetrabromanilin 1. 2. 3. 4. 6, aus Dibromanilin 1. 3. 5 und Brom Pentabromanilin.

Nach diesen Thatsachen und nach Körner's Angaben (Gazz. chim. ital. 1874, 305) über die Substitutionsregelmässigkeiten bei Bildung von Diderivaten aus Monoderivaten, speciell von Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsprodukten aus Anilin, sowie nach unseren Erfahrungen der Art der Einwirkung des Broms auf Orthoamidotoluolsulfosäure war es uns sehr wahrscheinlich, dass das Brom auch beim Eintritt in Toluidin oder das Molekül irgend eines Körpers, der die Amidogruppe enthält, Wasserstoffatome nicht substituiren kann, welche die Metastellung zur Amidogruppe haben und dass bei Bildung von Monobromsubstitutionsprodukten das Brom in die Parastellung zur Amidogruppe tritt. Dem widersprechende Angaben in der Literatur liessen uns eingehendere Untersuchungen über diese Punkte anstellen.

Das Monobromorthotoluidin aus Orthoacettoluid würde hiernach von den zwei möglichen Constitutionen $1(CH_3)\,2(NH_2)\,3(Br)$ und 1. 2. 5 (Br) die Constitution 1. 2. 5 und das Monobrommetatoluidin die Constitution $1(CH_3)\,3(NH_2)\,6(Br) = 1.5.2$ haben. Die aus beiden Verbindungen mittelst der Perbromide zu erhaltenden Dibromtoluole würden hiernach identisch sein. Dem stehen Versuche von

[1]) Die Stellung von NH_2 und $NH.C_2H_3O$ als 1 bezeichnet.

Wroblewsky[1]) entgegen, der sie für verschieden erklärt, während er das aus Brommetatoluidin entstehende für identisch mit dem aus Dibromorthotoluidin (aus Orthotoluidin und Brom gebildet) durch Elimination der Amidogruppe erhaltenen ansieht.

Wir stellten das Monobromorthotoluidin und Brommetatoluidin aus Ortho- und Metaacettoluid[2]) in folgender Weise dar. Das Brom wurde tropfenweise zu dem betreffenden Acettoluid zugesetzt, welches in Wasser suspendirt war. Durch Kochen des Produkts mit alkoholischer Kalilauge wurde die Acetgruppe entfernt und das Bromtoluidin durch Wasser gefällt. Durch verdünnte Salzsäure wurde das Monobromprodukt aufgelöst und so von dem grössten Theil des Dibromtoluidins getrennt, das sich bei Bromirung wenigstens des Metaacettoluids stets bildet. Aus der salzsauren Lösung wurde eine kleine Menge gelösten Dibromtoluidins durch Destillation mit Wasserdämpfen oder Verdampfen entfernt und sodann das Monobrommetatoluidin nach Versetzen mit Natriumcarbonat mit Dampf überdestillirt.

Das Monobromorthotoluidin schmilzt bei 55—56° und liefert bei der Zersetzung seines Diazoperbromids mit Eisessig ein flüssiges Dibromtoluol, welches mit Salpetersäure ein Mononitroprodukt vom Schmp. 88.2—88.6° giebt. Eisen und Essigsäure verwandelt dieses in ein bei 84.5—85° schmelzendes und in Blättchen krystallisirendes Amidoprodukt.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. 1.360 und 3 Vol. Wasser) während mehrerer Tage wird das Dibromtoluol in eine Dibrombenzoësäure verwandelt, welche in Nadeln krystallisirt und mit der von Richter[3]) aus Paradibrombenzol erhaltenen Metaorthodibrombenzoësäure 1. 2. 5 (COOH = 1) den Schmp. 151—153° gemein hat.

Die Eigenschaften dieses Dibromtoluols und des Nitroprodukts stimmen mit den von Wroblewsky angegebenen überein, nicht so die der entsprechenden Verbindungen aus Metatoluidin. Das Monobrommetatoluidin war von Wroblewsky[4]) als eine bei 240° siedende Flüssigkeit erhalten worden. Das Dibromtoluol schmilzt nach ihm bei 42.5° und siedet bei 249°.

Wir erhielten das Monobrommetatoluidin als festen Körper, der nach Krystallisation aus Alkohol bei 78.4—78.8° schmolz. Bei

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 147.

[2]) Bei der Reduktion des Metanitrotoluols mittelst Zinn und Salzsäure erhielten wir meist ein Produkt, das nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natrium bei der Destillation mit Wasser neben anfangs übergehendem Metatoluidin einen festen Körper (Schmp. 81—88°) lieferte, der den Chlorgehalt von Monochlortoluidin besass. Wir verwendeten deshalb Eisen und Essigsäure oder Zinn und sehr verdünnte Salzsäure zur Reduktion.

[3]) Diese Berichte VII, 1146; VIII, 1422.

[4]) Jahrb. 1872, 648.

Umwandlung in Dibromtoluol nach der Griess'schen wie nach der Richter'schen[1]) Methode lieferte es ein selbst in Kältemischung flüssiges Dibromtoluol, welches, wie das vorhergehende, ein bei bei 87.6—88.5° schmelzendes Mononitroprodukt, ein bei 84—85° schmelzendes, blättriges Amidoprodukt und eine Dibrombenzoësäure lieferte, die bei 149—151° schmolz.

Diese Resultate zeigen die Identität der beiden Dibromtoluole aus Monobromortho- und Monobrommetatoluidin und geben ihnen von den für die 2 Metaorthodibromtoluole möglichen Constitutionen 1. 2. 3 und 1. 2. 5 die letztere.

Nur die mögliche Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der beiden Dibrombenzoesäuren 1. 2. 3 und 1. 2. 5 könnte Zweifel gegen diese Constitution hervorrufen. Wir stellten daher die Benzoësäure des anderen Metaorthodibromtoluols dar.

Wir schlugen zur Darstellung dieses Dibromtoluols folgenden Weg ein.

Metanitroorthotoluidin (Schmp. 128°), in Wasser suspendirt, wurde durch Zusatz von Brom in Brommetanitroorthotoluidin (Schmp. 180.3—181.3°) und dieses durch Entfernung der Amidogruppe in Bromnitrotoluol (Schmp. 81.4—81.8) verwandelt. Dieses wurde mit dem von Wroblewsky aus Metabromorthoacettoluid durch Nitrirung und Elimination von Acetyl und Amidogruppe erhaltenen Bromnitrotoluol (Schmp. 81.4—81.8) identificirt (siehe weiter unten). Das Bromnitrotoluol hat daher die Constitution 1. 3. 5. Es gab bei der Reduktion das Metabrommetatoluidin (Schmp. 35—36) und dieses beim Erhitzen mit Eisessig die bei 167—168° schmelzende Acetverbindung. Gemäss obiger Regel war zu erwarten, dass einwirkendes Brom in die Parastellung zu Brom trete und so das gewünschte andere Metaorthodibromtoluol 1. 2. 3 bilde. Bei Einwirkung von Brom in wässriger Lösung erhält man Dibrommetaacettoluid (Schmp. 204—205°), welches beim Erwärmen mit einer Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, Fällung mit Wasser und kohlensaurem Natron und Krystallisation aus Alkohol ein bei 83—85° schmelzendes Dibromtoluidin ergab. Durch Erhitzen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, wurde es in ein Dibromtoluol übergeführt, das nach Destillation mit Wasserdampf bei 27.4—28° schmolz.

Dass das Brom jedenfalls nicht in die Parastellung zur Methylgruppe tritt, ist durch die Bildung derselben Verbindungen aus Metabrommeta-

---

[1]) Beim Kochen des Perbromids mit Eisessig wurde zugleich ein festes Produkt erhalten, welches von dem flüssigen durch Destillation mit Dampf getrennt wurde; es schmolz bei 70—110°; die Analyse von bei 70° schmelzendem gab 70.14 pCt. Brom, von bei 110° schmelzendem 75.27 pCt. Brom (Theorie für $C_6H_2CH_3Br_3$ = 72.94 pCt. Brom). Die Bildung höherer Bromsubstitutionsprodukte kann aber meist vermieden werden durch blosses Erwärmen im Wasserbade.

nitroorthotoluidin (Schmp. 180—181°), dessen Constitution, wie wir später zeigen, CH_3 (1) NH_2 (2) Br (3) NO_2 (5) ist, erwiesen. Wir substituirten die Amidogruppe durch Brom durch Erwärmen des Diazoperbromids mit Eisessig. Das erhaltene Dibromnitrotoluol schmolz bei 105.4°; es lieferte mit Eisen und Essigsäure das Dibromtoluidin, Schmp. 86.4°, dessen Acetylverbindung bei 204—205° schmilzt. Es giebt ebenfalls das bei 27.4—27.8° schmelzende Orthometadibromtoluol. Dieses lieferte mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.520) eine bei 56.5—57.5° schmelzende Mononitroverbindung, welche bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 52—53° giebt. Die entsprechende Dibrombenzoësäure erhielten wir durch längeres Erhitzen des Dibromtoluols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. 1.360 und 3 Vol. Wasser) auf 120—135°. Sie schmilzt bei 146—148°. Ihr Schmelzpunkt ist niedriger als der der von Richter aus Paradibrombenzol erhaltenen Dibrombenzoësäure 1. 2. 5 (Schmp. 151 bis 152°), doch ist der Unterschied zu gering, als dass hierdurch die Constitution der beiden Orthometadibromtoluole endgültig entschieden werden könnte.

Dagegen ergab die Dibrombenzoësäure des Dibromtoluols aus Bromorthotoluidin bei der Destillation mit Kalk Krystalle vom Schmelzpunkt 85—86°, die auf Paradibrombenzol (Schmp. 89°) hinweisen (die Menge war für die Analyse zu klein). Wir können daher annehmen, dass die Dibromtoluole aus Bromortho- und Brommetatoluidin die Constitution 1. 2. 5 und das zuletzt beschriebene die Constitution 1. 2. 3 besitzt. Die Ergebnisse stellen ferner die Constitution des Monobromorthotoluidins als 1 (CH_3) 2 (NH_2) 5 (Br) und die des Monobrommetatoluidins als 1 (CH_3) 2 (Br) 5 (NH_2) hin und bestätigen die Regel, dass das Brom bei Eintritt in einen Amidokörper besonders geneigt ist, in Parastellung zur Amidogruppe zu treten.

Nach dem Erörterten konnte nun aus Orthotoluidin durch Einwirkung von Brom nie ein Tribromorthotoluidin gebildet werden. Hiernach musste auch die zu Limpricht und Gerver's Abhandlung [1]) beigefügte Fussnote bezweifelt werden, in der es heisst: „Aus Orthotoluidin durch 3 Moleküle Brom dargestelltes Tribromtoluidin schmilzt bei 105—106°. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom in schwach alkoholischer Lösung erhält man Nadeln, die bei 85—89° schmelzen und aus einer Mischung von Dibromtoluidin und Tribromtoluidin bestehen."

Bei dem Versuche Tribromtoluidin durch Einwirkung von Brom auf Orthotoluidin, wenn beide Substanzen in Aether gelöst waren, darzustellen, erhielten wir stets Dibromtoluidin. Nur 4 Atome Brom wirkten ein,

[1]) Jahrb. 1873, 674.

der Ueberschuss blieb einfach ausser Reaktion. Liess man eine wässrige Bromlösung auf die Lösung von salzsaurem Orthotoluidin in Wasser oder verdünntem Alkohol einwirken, so wurde bei Zusatz von 4 Atomen Brom auf 1 Molekül Toluidin Dibromtoluidin neben einer pechartigen Masse gebildet. Die Einwirkung von 6 Atomen Brom hatte den Erfolg, dass bei der Destillation mit Wasser kein bromirtes Toluidin überdestillirte, alles Toluidin in eine pechartige Masse verwandelt war, die mit Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigte und aus der durch schwachen Alkohol keine krystallisirbare Verbindung ausgezogen werden konnte.

Limpricht und Gerver geben ausdrücklich an, dass sie reines Pseudotoluidin anwendeten, dessen Acetylverbindung den Schmelzpunkt 108° hatte; die Verschiedenheit in den Resultaten könnte sonst leicht durch das Vorhandensein von Anilin und Metatoluidin erklärt werden, da beide ein Tribromprodukt, Tribromanilin $1(NH_2)\,2(Br)\,4(Br)\,6(Br)$ (Schmp. 119.6°) und Tribrommetatoluidin (Schmp. 100—101°), bilden können. Das Dibromtoluidin, von uns durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Orthotoluidin in wässriger Lösung oder auf das Orthotoluidin selbst in alkoholischer oder ätherischer Lösung erhalten schmolz in jedem Falle bei 45—46° (nach Wroblewsky bei 50°). Durch Erhitzen mit starken Säuren bis zur Lösung erhielten wir das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Salz. Diese Salze werden nicht durch kaltes Wasser zersetzt, dagegen sofort durch heisses Wasser in ihre Componenten gespalten.

Bei Richtigkeit der angegebenen Art der Einwirkung des Broms auf Amidokörper musste man aus diesem Dibromorthotoluidin und aus Dibromparatoluidin (beide durch Einwirkung von Brom auf die Toluidine dargestellt) absolut identische Dibromtoluole erhalten von der Constitution 1. 3. 5 ($CH_3 = 1$). Die von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 147) angegebenen Eigenschaften dieser beiden Dibromtoluole weichen aber völlig von einander ab. Dibromparatoluidin (Schmp. 73°) giebt nach ihm ein bei 60° schmelzendes und bei 241° siedendes Dibromtoluol. Das daraus entstehende Nitrodibromtoluol schmilzt bei 124°. Dibromorthotoluidin (Schmp. 50°) liefert nach ihm ein Dibromtoluol vom Schmelzpunkt 42.5°, dessen Nitroprodukt bei 59° schmilzt. Unsere Untersuchungen gaben dagegen folgende Resultate.

Das Dibromorthotoluidin schmilzt bei 45—46°. In alkoholischer Lösung giebt es bei Behandlung mit salpetriger Säure und Destillation mit Wasserdämpfen ein Dibromtoluol, welches nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol constant bei 39° schmolz, Siedepunkt 246°. Das Dibromparatoluidin, erhalten durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Paratoluidin in wässriger Lösung, schmilzt bei 73° und giebt ebenfalls ein bei 39° schmelzendes Di-

bromtoluol. Diesem ist stets eine minimale Menge einer in Alkohol schwerer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Substanz beigemengt, die bei etwa 121° schmilzt und wohl ein Tetrabromazotoluol ist. Von diesem ist das Dibromtoluol leicht durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen. Dieselben Dibromtoluidine werden aus den Monobromtoluidinen (aus Acettoluid und Brom) bei Einwirkung von Brom erhalten. Die Dibromtoluole aus Dibromorthotoluidin wie aus Dibromparatoluidin lösen sich leicht in concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.520) und geben dieselben Dinitroprodukte. Die Lösung giebt mit Wasser einen Niederschlag, aus dem durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol 2 Dinitrodibromtoluole abgeschieden werden können. Das schwerer lösliche krystallisirt in kurzen Prismen und schmilzt bei 157.5—158°. Aus der salpetersauren Lösung krystallisirt dieses Dinitroprodukt zuerst aus. Das in Alkohol leichter lösliche krystallisirt in Nadeln und schmilzt etwa bei 105°. Mittelst Chromsäure und Essigsäure lieferten beide Dibromtoluole Dibrombenzoësäuren vom Schmelzpunkt 208—210°. V. v. Richter[1]) hat eine Dibrombenzoësäure aus Metadibrombenzol vom Schmelzpunkt 208 bis 209° beschrieben, mit der die unsrige übereinstimmt; sie scheidet sich aus Wasser in Flocken ab und ist wenig löslich in Wasser. Richter giebt ihr die Constitution 1. 3. 5 (COOH = 1).

Diese Uebereinstimmung beweist die Identität der beiden Dibromtoluole. In jeder Beziehung sind sie von den 2 Dibromtoluolen 1. 2. 3 und 1. 2. 5 verschieden. Von den drei möglichen Constitutionen 1. 2. 3, 1. 2. 5 und 1. 3. 5 bleibt für sie daher nur 1. 3. 5. Das Brom tritt hiernach nur in die Ortho- und Parastellung zur Amidogruppe bei Einwirkung auf Orthotoluidin, nur in die Orthostellung zur Amidogruppe bei Einwirkung auf Paratoluidin. Die Gruppe CH_3 ist bei der Substitution ohne Einfluss.

Im Folgenden finden sich noch weitere Beweise des Obigen. So z. B. bei Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf Metaacettoluid entstehen, wie wir zeigen werden, 2 Dibrommetaacettoluide 1 (CH_3) 2 (Br) 4 (Br) 5 (NH_2) und 1 (CH_3) 2 (Br) 5 (NH_2) 6 (Br), bei Einwirkung von Brom auf salzsaures Metatoluidin entsteht Tribrommetatoluidin 1. 2. 3. 4. 6 (1 = CH_3, 3 = NH_2). Das zweite und dritte Bromatom nehmen die Orthostellung zur Amidogruppe. Der dirigirende Einfluss der letzteren überwiegt den des Broms wie den der Methylgruppe, das Brom allein würde dem zweiten Brom die Para- oder Orthostellung zu sich anweisen.

Wir möchten hier noch auf den schützenden Einfluss der Acetylgruppe in Bezug auf das eine der benachbarten Wasserstoffatome beim Bromiren aufmerksam machen. Bei Einwirkung von Brom auf die

[1]) Diese Berichte VIII, 1428.

Acetylverbindungen des Para- und Orthotoluidins entstehen nur oder wenigstens fast ausschliesslich Monobromprodukte. Das der Acetylgruppe zunächst stehende wird beim Orthotoluidin nicht substituirt. Metaacettoluid bildet Mono- und Dibromprodukte, das eine der benachbarten Wasserstoffatome bleibt unangegriffen. Es ist nothwendig, das Metatoluidin selbst anzuwenden, um das dritte Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen. Metanitroparaacettoluid oder -orthotoluid lassen sich nicht bromiren, man muss auf die entsprechenden Nitrotoluidine selbst mit Brom einwirken.

II. Einwirkung von Salpetersäure auf Amidokörper.

Nach Körner's Angaben über Anilin war auch für den Eintritt der Nitrogruppe in Toluidin eine analoge Gesetzmässigkeit zu erwarten wie die im vorhergehenden für Brom aufgestellte.

Die Vergleichung der Bromnitrotoluidine, der Bromnitrotoluole und Bromtoluidine aus Nitroorthotoluidin und Bromorthotoluidin, sowie aus Nitro- und Bromparatoluidin konnte darüber Aufschluss geben. Wir verfuhren folgendermaassen:

Metanitroorthotoluidin [1]) Schmp. 128° und Metanitroparatoluidin [1]) Schmp. 114°, in Wasser suspendirt, wurden durch Zusatz eines geringen Ueberschusses an Brom in Brommetanitroorthotoluidin und Brommetanitroparatoluidin verwandelt, die durch Waschen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurden. Die aus Nitroorthotoluidin entstehende Verbindung zeigte sich als verschieden von dem aus Metabromorthoacettoluid [1]) durch Nitrirung und Wegnahme der Acetylgruppe erhaltenen Mononitrometabromorthotoluidin (schon von Wroblewsky beschrieben), die Paratoluidinverbindung aber als identisch mit dem in gleicher Weise aus Metabromparaacettoluidid [1]) entstehenden Mononitrometabromparatoluidin. Dagegen erwiesen sich die Bromnitrotoluole, die durch Elimination der Amidogruppe aus diesen 4 Verbindungen entstehen, alle vier sowie die entsprechenden Bromtoluidine (durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure erhalten) und ihre Acetylverbindungen vollkommen identisch, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich ist.

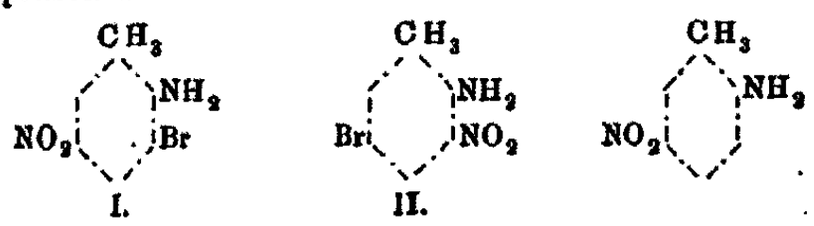
Aus Beilstein's Abhandlungen ist es nun bekannt, dass die Nitrogruppe sowohl in Ortho- als in Paratoluidin die Metastellung zur Methylgruppe einnimmt. Wir haben oben gezeigt, dass das Brom ebenfalls in Metastellung zum Methyl tritt. Es ist daher einleuchtend, dass die obigen Nitrobromtoluole die Constitution 1. 3. 5 haben müssen.

---

[1]) Bei Bromirung der Nitroverbindung ist es geboten, die Amidoverbindung selbst, bei der Nitrirung der Bromverbindung dagegen die Acetylverbindung anzuwenden.

	Erhalten durch			
	Bromirung des Nitroorthotoluidins Schmelzpunkt	Nitrirung des Bromorthoacettoluids Schmelzpunkt	Bromirung von Nitroparatoluidin Schmelzpunkt	Nitrirung von Bromparaacettoluid Schmelzpunkt
Nitrobromtoluidin	180.3—181.3°	148° [1])	64—65°	63° [ungereinigt]
Nitrobromtoluol	81.4—81.8°	81.4—81.8° [1])	81.4—81.8°	81—81.5°
Bromtoluidin	35.6—36°	34.5—37° [1])	36.6°	35—35.2°
Bromacettoluid	167—168°	167—168°	167—168°	168°
	I.	II.	III.	IV.

Da ferner das Brom, wie erwähnt, die Parastellung zur Amidogruppe im Bromorthoacettoluid einnimmt, so stellt die Verschiedenheit der beiden Nitrobromtoluidine I und II für die Nitrogruppe in I die Parastellung zur Amidogruppe fest. Die Constitution der 2 Nitrobromorthotoluidine und des Nitroorthotoluidins von Beilstein sind daher respräsentirt durch:



Einen weiteren Beweis für diese Constitution des Nitroorthotoluidins giebt die Umwandlung desselben in Orthobrommetatoluidin. Aus seinem Diazoperbromid wird nämlich ein Orthobrommetanitrotoluol (Schmp. 76.3°) und aus diesem mit Zinn und Salzsäure ein Orthobrommetatoluidin vom Schmelzpunkt 76 — 78.5, wie das früher (Seite 3) beschriebene 1 (CH_3) 2 (Br) 5 (NH_2), erhalten.

Dass die dirigirende Kraft der Amidogruppe in Bezug auf die eintretende Nitrogruppe (resp. eintretende Bromatome) nicht beeinflusst wird durch schon vorhandene Bromatome (resp. Nitrogruppen) oder Methylgruppen zeigt die Uebereinstimmung der Eigenschaften der Nitrobromtoluidine, Nitrobromtoluole, Bromtoluidine etc. von IV mit III. Denn die Nitrogruppe würde in Bezug zu Brom allein oder Methyl allein die Para- oder Orthostellung einnehmen. Die Nitrogruppe tritt in die Para- oder Orthostellung zu Amid, vorzugsweise in erstere.

---

[1]) Wroblewsky fand für Nitrobromtoluidin den Schmelzpunkt 189°, für Nitrobromtoluol den Schmelzpunkt 86° und beschreibt Bromtoluidin als flüssig. Das Bromtoluidin erstarrt sehr schwierig, selbst in Kältemischung; der Zusatz eines Krystalls verursacht aber das Starrwerden der ganzen Masse.

III. Die 6 isomeren Dibromtoluole.

Wir haben oben erwähnt, dass wir in Wroblewsky's Abhandlung über die 6 Dibromtoluole verschiedene Angaben finden, die den oben erwähnten Substitutionsregelmässigkeiten geradezu zuwiderlaufen. Wir haben diese Widersprüche in Obigem beseitigt. In dem Laufe unserer Untersuchungen erhielten wir, wie schon angedeutet, in Betreff der Eigenschaften und Constitution einiger Dibromtoluole so sehr von Wroblewsky's Angaben abweichende Resultate, dass wir die Wiederholung der Untersuchung dieser Körper für nothwendig hielten.

Wir haben in Obigem die Dibromtoluole aus Dibromortho- und Dibromparatoluidin als absolut gleich erwiesen und die aus Monobromortho- und Monobrommetatoluidin mit einander identificirt. Wir haben für die ersteren die Constitution 1. 3. 5, für die letzteren die Constitution 1. 2. 5 festgestellt. Das zweite Metaorthodibromtoluol 1. 2. 3 war noch nicht bekannt. Wir haben es dargestellt und oben beschrieben.

In Bezug auf das Dibromtoluol 1. 3. 4 (Parabrommetabromtoluol), das wir aus Monobromparatoluidin erhielten, können wir die Resultate Wroblewsky's bestätigen. Es ist ein Oel, das mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1.520) ein krystallinisches Mononitroprodukt vom Schmelzpunkt 86.6—87.5° liefert. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure, Destillation mit Wasserdampf, Lösen in Salzsäure und Fällen mit kohlensaurem Natron erhält man ein Dibromtoluidin, das bei 96.8—98° schmilzt. Bei der Oxydation des Dibromtoluols mit Chromsäure und Essigsäure bildet sich eine Dibrombenzoësäure, die nach Reinigung durch Verwandlung in das Barytsalz, Waschen mit Aether und Fällung mit Salzsäure bei 232—233° schmilzt. Burghard beschreibt in diesen Berichten VIII, 558 eine bei 229—230° schmelzende Dibrombenzoësäure.

Wroblewsky erklärt das Dibromtoluol 1. 2. 6 aus Dibrommetaacettoluid, entstanden durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf Metaacettoluid, erhalten zu haben und legt dem von Fittig [1]) aus Toluol und Brom dargestellten Dibromtoluol (Schmp. 107—108°) die Constitution 1. 2. 4 bei. Er findet für Dibrommetatoluidin den Schmelzpunkt 92.5° (wahrscheinlich eine Mischung von Di- und Tribromtoluidin), beschreibt das Dibromtoluol als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 246° und erhält aus diesem eine Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 79°. Unsere Ergebnisse sind dagegen folgende.

Metaacettoluid wurde mit 2 Molekülen Brom behandelt. Bei der Entfernung der Acetgruppe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir eine Mischung von Monobromtoluidin, 2 Dibromtoluidinen und einer kleinen Menge Tribromtoluidin. Wir trennten daraus

[1]) Jahresber. 1867, 664.

das Monobromtoluidin duch Abdestilliren des Tribrom- und der Dibromtoluidine von verdünnter Salzsäure und entfernten das mit Wasserdämpfen schwerer flüchtige Tribromtoluidin (Schmp. 100—101°) durch fraktionirte Destillation mit Wasser und wiederholte Krystallisation aus Alkohol. Aus der alkoholischen Mutterlauge vermochten wir 2 Dibrommetatoluidine, ein schwerer lösliches, bei 74.6 — 75.5° schmelzendes (Schmp. d. Acetylverbindung 168—168.6) und ein sehr leicht lösliches, vom Schmelzpunkt 33—35° abzuscheiden.

Gemäss der Eingangs erörterten Substitutionsregelmässigkeit konnten in der That 2 Dibromtoluidine 1 (CH_3) 2 (Br) 4 (Br) 5 (NH_2) und 1 (CH_3) 2 (Br) 5 (NH_2) 6 (Br) entstehen.

Beide gaben bei —20° nicht fest werdende, ölige Dibromtoluole. Das flüssige Dibromtoluol aus Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 74.6—75.5° gab mit rauchender Salpetersäure beim Kühlen mit kaltem Wasser ein nadelförmiges Mononitroprodukt vom Schmelzpunkt 80 bis 80.6° neben einem öligen Körper. Beim Nitriren ohne Kühlung bildete sich zugleich ein bei 128—129° schmelzende, in Schuppen krystallisirende Verbindung, die sich als eine Mischung höherer Nitroprodukte erwies.

Das andere Dibromtoluol aus der niedriger schmelzenden Amidoverbindung (33—35°) lieferte mit Salpetersäure unter Abkühlung in kaltem Wasser ausser wenig öliger Substanz eine in Alkohol nicht sehr lösliche und daraus in langen Nadeln krystallisirende Verbindung mit dem Schmelzpunkt 159 — 160°.

Das Verhalten dieser beiden Dibromtoluole zeigt ihre Verschiedenheit untereinander und von den oben beschriebenen. Ihre Constitutionen sind daher 1. 2. 4 und 1. 2. 6. Um diese für beide zu ermitteln, versuchten wir die Dibromtoluole 1. 2. 4 und 1. 2. 6 auf andere Weise darzustellen.

Wir schlugen zwei Wege ein, um das Dibromtoluol 1. 2. 4 zu erhalten.

1) Das Dinitrotoluol 1. 2. 4 (Schmp. 70°) wurde mit Schwefelammonium in Orthonitroparatoluidin (Schmp. 77 — 78°) verwandelt. Durch Zersetzung des Diazoperbromids erhielten wir das Orthonitroparabromtoluol in grossen, durchsichtigen, vierseitigen Tafeln (Schmp. 44.4—45.2°). Dieses lieferte Parabromorthotoluidin (Schmp. 30—31°), dessen Diazoperbromid neben einem festen bromirten Kresol, das durch Kalilauge entfernt wurde, ein Dibromtoluol ergab, das noch bei — 20° flüssig war, mit rauchender Salpetersäure in der Kälte ein bei 80.5—81.3° schmelzendes Mononitroprodukt neben einer öligen Substanz, bei gewöhnlicher Temperatur ausserdem einen bei 128 bis 129° schmelzenden Körper bildete.

2) Wir gingen ferner vom Metanitroparatoluidin aus. Das entsprechende Metanitroparabromtoluol [1]) (Schmp. 31—32°) wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Parabrommetatoluidin [1]) (Schmp. 30.6—32°) in das Acetylprodukt (Schmp. 113.7—114.6°) verwandelt, dieses mit Brom (gleiche Moleküle) behandelt und die Acetylgruppe entfernt. Das erhaltene Orthobromparabrommetatoluidin (Schmp. 74.5 bis 75.8°) stimmt, wie dessen Acetverbindung (Schmp. 166—168°), mit dem einen aus Metaacettoluid durch Bromirung dargestellten Dibromprodukt in dem Schmelzpunkt überein. Es lieferte ferner ebenfalls ein flüssiges Dibromtoluol, das mit Salpetersäure in der Kälte ein bei 78—80° schmelzendes, und in Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt ergab. Es zeigte also, wie das aus Dinitrotoluol 1. 2. 4 erhaltene, vollkommene Uebereinstimmung mit dem Dibromtoluol aus Dibrommetatoluidin vom Schmp. 74.6—75.5°. Alle drei wurden nun in Dibrombenzoësäuren durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure übergeführt, mit gleich günstigem Resultate. Sie krystallisirten aus der salpetersauren Lösung in gleicher Weise, nämlich in farblosen Tafeln, bei schneller Krystallisation in Nadeln.

Schmp. der Dibrombenzoësäure aus Dibrommetatoluidin 167—169°,
Schmp. der Dibrombenzoësäure aus Dinitrotoluol . . . 168—170°,
Schmp. der Dibrombenzoësäure aus Metanitroparatoluidin 166—168°.

Ein Dibromtoluol vom Schmelzpunkt 107—108° konnten wir nicht erhalten.

Das Dibromtoluol 1. 2. 6 erhielten wir auf folgende Weise: Orthobrommetaacettoluid 1. 2. 5 wurde in der Kälte nitrirt mittelst einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1.520 und 2 Vol. Salpetersäure spec. Gew. 1.450. Das Nitroprodukt schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 110—121°. Es kommt ihm entweder die Constitution 1. 2. 4. 5 oder 1. 2. 5. 6 zu. Um diese zu ermitteln, lösten wir es in einer heissen Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser und fällten mit Wasser. Das so erhaltene Bromnitrotoluidin [2]) krystallisirt in dunkelgelben bis braunen Nadeln und schmilzt bei 179—181°. Sein Diazoperbromid giebt bei Zersetzung mit Eisessig ein Dibromnitrotoluol, das aus Alkohol in farblosen Nadeln anschiesst und bei 87° schmilzt. Mit Eisen und Essigsäure liefert dieses ein Dibromtoluidin (Schmp. 84.6—85°), dessen Diazoperbromid beim Erwärmen mit Eisessig sich in Tribromtoluol vom Schmp. 110—111.5° verwandelt. Das Tribromtoluol von diesem

[1]) Wroblewsky (Jahrb. 1870, 527) beschreibt das Bromnitrotoluol als flüssig bei —20° und giebt für das Bromtoluidin den Schmelzpunkt 67°. Hübner und Roos (diese Ber. VI, 800) finden für Bromnitrotoluol den Schmp. 31—32°, aber für die entsprechende Amidoverbindung den Schmp. 75°. Sie stellten es aus Parabromtoluol dar, das möglicherweise noch mit Orthobromtoluol verunreinigt sein konnte.

[2]) Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde ein anderes, in orangerothen Nadeln krystallisirendes und bei 102—103° schmelzendes Bromnitrotoluidin erhalten.

Schmelzpunkt hat, wie wir später erörtern werden, die Constitution 1. 2. 4. 5 (CH_3 = 1). Die Constitution des Dibromnitrotoluols (Schmp. 87°) und des Dibromtoluidins (Schmp. 84.6—85°) sind daher ausgedrückt durch 1. 2. 4. 5 (CH_3 = 1, NO_2 oder NH_2 = 4).

Die Uebereinstimmung dieser beiden Körper mit der Nitro- und Amidoverbindung aus Dibromtoluol 1. 2. 5 macht es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe in diesem Körper die Parastellung zur Methylgruppe einnimmt. Ferner stellt Obiges die Constitution des Nitroorthobrommetatoluidins als 1. 2 (Br) 4 (NO_2) 5 (NH_2) fest. Bei der Bromirung tritt das Brom in die Stellung 6. Die Lösung des Bromnitrotoluidins (Schmp. 179—181°) in Schwefelsäure wird durch eine Lösung von Brom in Wasser gefällt. Das entstehende Dibromnitrometatoluidin schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol (dunkelgelbe bis braune Nadeln) bei 124—130°. Die Amidogruppe wurde mittelst Alkohol und salpetriger Säure entfernt und das Dibromnitrotoluol mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das in verdünnter Salzsäure lösliche Dibromtoluidin (Schmp. 87—88°) giebt ein flüssiges Dibromtoluol 1. 2. 6, das bei —10° nicht erstarrt. Salpetersäure (1.520) löste es langsam und lieferte beim Stehenlassen farblose Nadeln oder Prismen eines Dinitroproduktes vom Schmp. 161.6—162.2°. Dieses Dibromtoluol stimmt sehr nahe mit demjenigen überein, das wir aus dem Dibrommetatoluidin vom Schmp. 33—35° erhielten.

Wir stellen die Dibromtoluole und ihre wichtigsten Eigenschaften in folgender Tabelle zusammen.

Die sechs Dibromtoluole:

CH_3	Br	Br	Schmelzpunkt	Nitroprodukt mittelst NO_3H v. spec. Gew. 1.520	Amidoprodukt	Dibrombenzoësäure
1	2	5	flüssig	87.6—89.0° Mononitro	84—85°	151—153° mittelst NO_3H
1	2	3	27.4—27.8°	56.5—57.5° Mononitro	52—53°	146—148° mittelst NO_3H
1	3	5	39°	157.5—158.0° u. 105° beide Dinitro		208—210° mittelst CrO_3
1	3	4	flüssig	86.6—87.5° Mononitro	97—98°	232—233° mittelst CrO_3
1	2	4	flüssig	80—81° (Mononitro) und höhere Nitroprodukte von höherem Schmp.		168—170° mittelst NO_3H
1	2	6	flüssig	161.6—162.2° Dinitro		

Die analytischen Belege sind in dem *Journal of the Chemical Society* gegeben.

254. R. H. C. Neville und A. Winther: Die sechs Tribromtoluole, die drei Tetrabromtoluole und das Pentabromtoluol.

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Abhandlung stellten wir auch die sechs isomeren Tribromtoluole, die drei möglichen Tetrabromtoluole und das Pentabromtoluol dar.

Tribromtoluole.

Das Tribromtoluol [1]) 1.2.3.5 wurde aus dem Diazoperbromide des Dibromorthotoluidins (Schmp. 45—46) durch Zersetzung mit Eisessig erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, farblosen Nadeln (Schmp. 52—53°), und giebt beim Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. 1.520) ein Nitroprodukt, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 95—170° schmilzt.

Tribromtoluol 1.3.4.5 wird in derselben Weise aus Dibromparatoluidin (Schmp. 73°) erhalten. Es schmilzt bei 88—89°.

Tribromtoluol 1.2.4.5 entsteht ebenso aus Dibrommetatoluidin (Schmp. 74—75.5°). Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 111.2—112.8°.

Tribromtoluol 1.2.5.6 wurde dargestellt aus Wroblewsky's Bromnitroorthotoluidin (nitrirtes Bromorthotoluidin), (Schmp. 143°), welches die Constitution 1 (CH_3) 2 (NH_2) 3 (NO_2) 5 (Br) hat. Es wurde in Dibromnitrotoluol 1(CH_3) 2(Br) 3(NO_2) 5(Br) (Schmp. 69.5—70.2°), verwandelt, dieses wurde mit Zinn und Salzsäure zu einem Amidoprodukt reducirt, das bei 72.5—73.1° schmilzt. Die Acetylverbindung (Schmp. 144—145), wurde längere Zeit mit Brom behandelt, in Wasser gelöst, stehen gelassen und so eine Tribromacetverbindung (Schmp. 179—181°) erhalten, die nach achtstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge Tribromtoluidin (Schmp. 93 bis 94°) liefert. Das aus diesem dargestellte Tribromtoluol krystallisirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 58—59°. Es hat von den zwei möglichen Constitutionen 1.2.4.5 und 1.2.5.6 die letztere, da das Tribromtoluol 1.2.4.5 den Schmp. 111.2—112.8° hat. Es giebt mit Salpetersäure (1.520) ein Nitroprodukt, das bei 89—91° und nach Krystallisation aus Alkohol bei 91—91.4° schmilzt.

Tribromtoluol 1.2.3.4 wurde in ähnlicher Weise aus Metabrommetanitroparatoluidin erhalten. Wir stellten das Metabrommetanitroparabromtoluol, farblose Blättchen (Schmp. 62—63.6°),

[1]) Die Stellung von CH_3 ist mit 1 bezeichnet.

dar und reducirten dieses mit Eisen und Essigsäure. Das Metabrom parabrommetatoluidin krystallisirt in langen, farblosen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 58 — 59°. Die Acetylverbindung (Schmp. 162—163°), erhalten durch 24stündiges Kochen mit Eisessig, wurde mit einer Lösung von Brom mehrere Tage behandelt. Das erhaltene Tribromacettoluid (Schmp. 171—173°) krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man Tribromtoluidin (Schmp. 96—96.8°). Dieses giebt ein Tribromtoluol vom Schmp. 44.4—44.7° von der Constitution 1.2.3.4; Salpetersäure (1.520) führt es in ein Nitroprodukt über, das zuerst bei 97 — 98°, aber nach wiederholten Krystallisationen bei 106 — 107° schmilzt, es unterscheidet sich hierdurch genügend von dem bei 52—53° schmelzenden Tribromtoluol.

Tribromtoluol 1.2.4.6 entsteht aus Tribrommetatoluidin (Schmp. 100—101.6°, aus salzsaurem Metatoluidin und Brom) durch Entfernung der Amidogruppe. Es muss die Constitution

1 (CH_3) 2 (Br) 4 (Br) 5 (NH_2) 6 (Br)

oder 1 (CH_3) 2 (Br) 3 (Br) 4 (Br) 5 (NH_2)

haben, da es aus Dibrommetatoluidin (Schmp. 74—75.5°) von der Constitution 1 (CH_3) 2(Br) 4(Br) 5(NH_2) erhalten werden kann. Das erhaltene Tribromtoluol schmilzt bei 66°, das Tribromtoluol 1.2.3.4 bei 44.4—44.7°. Seine Constitution ist daher 1.2.4.6 und die des Tribrommetatoluidins 1.2.4.5 (NH_2).6. Das Tribromtoluol giebt mit Salpetersäure (1.520) ein Dinitroprodukt, das aus Alkohol in farblosen Prismen oder quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 217 — 220° krystallisirt.

Tetrabromtoluole.

Tetrabromtoluol 1.2.3.4.6; Tetrabrommetatoluidin, das man durch Einwirkung von Bromwasser auf Metabrommetatoluidin (Schmp. 35—37°) als weissen, in Alkohol nicht sehr löslichen Niederschlag (Schmp. 223—224° nach Reinigung durch Krystallisation) erhält, wird durch Alkohol und salpetrige Säure in dieses Tetrabromtoluol (Schmp. 105—108°) übergeführt. Wir erhielten es ferner aus dem Diazoperbromid des Tribrommetatoluidins (Schmp. 100—101.6°) mit dem Schmelzpunkt 106.8—108°. Beim Nitriren giebt es ein bei 215—216° schmelzendes Produkt.

Tetrabromtoluol 1.2.3.5.6 schmilzt bei 116—117°, krystallisirt in weissen, feinen, in Alkohol wenig löslichen Nadeln und giebt ein bei 213° schmelzendes Nitroprodukt. Es wird aus dem Diazo-

perbromid des Tribrommetatoluidins 1.2.3.5 (NH_2)6 vom Schmelzpunkt 93—94° dargestellt.

Tetrabromtoluol 1.2.3.4.5 krystallisirt in weissen, dünnen Nadeln (Schmp. 111—111.5°), sein Nitroprodukt schmilzt bei 212°. Es entsteht aus dem Diazoperbromid des Tribrommetatoluidins 1.2.3.4.5 (NH_2) (Schmp. 96—96.8°).

Pentabromtoluol

erhielten wir aus dem Diazoperbromid des Tetrabrommetatoluidins 1.2.3.4.5 (NH_2)6 (Schmp. 223—224°). Es ist wenig löslich in Eisessig und Alkohol und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 283—285°. Dieser stimmt mit dem von M. Gustavson (Bull. soc. chim. [2] XXVIII, 347) gegebenen Schmelzpunkte des Pentabromtoluols (282—283°) überein, das er aus Toluol und Brom bei Gegenwart von Bromaluminium erhielt.

Wir fügen eine Tabelle der Schmelzpunkte der Tri- und Tetrabromtoluole sowie des Pentabromtoluols bei.

1	2	3	4	5	6	Schmelzpunkt	Nitroprodukt
CH_3	Br	Br	Br			44.4—44,7°	106—107°
CH_3	Br	Br		Br		52—53°	95—170°
CH_3	Br	Br			Br	58—59°	91—91.4°
CH_3	Br		Br	Br		111,2—112°	
CH_3	Br		Br		Br	66°	217—220° (Dinitro)
CH_3		Br	Br	Br		88—89°	
CH_3	Br	Br	Br	Br		111—111.5°	212°
CH_3	Br	Br	Br		Br	106.8—108°	215—216°
CH_3	Br	Br		Br	Br	116—117°	213°
CH_3	Br	Br	Br	Br	Br	283—285°	

Die Analysen obiger Verbindungen finden sich in dem *Journal of the Chemical Society.*

255. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

III. Mittheilung. [1])

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Orthobenzglycocyamidin,

$$C_8H_7N_3O = \begin{matrix} NH.C_6H_4CO \\ CNH \\ NH \end{matrix}$$

Bereits vor 11 Jahren habe ich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ kurz beschrieben [2]), welche ich erhielt, indem ich eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure mit Cyangas behandelte. Ich zeigte, dass diese Verbindung beim längeren Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade in eine in perlglänzenden Blättchen krystallisirende, die empirische Formel $C_8H_7N_3O$ besitzende Base übergeführt wird, von der ich annahm, dass ihr eine dem Kreatinin, resp. Glycocyamidin, ähnliche rationelle Constitution zukomme. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen, indem ich mich neuerdings überzeugt habe, dass dieselbe Base auch entsteht, wenn Anthranilsäure und Cyanamid in wässriger Lösung längere Zeit in Berührung gelassen werden, d. h. also nach derselben Reaktion, nach welcher Strecker die Synthese des eigentlichen Glycocyamidins aus Glycocoll und Cyanamid bewerkstelligt hat.

$$\underbrace{NH_2.C_6H_4COOH}_{\text{Anthranilsäure}} + \underbrace{NH_2.CN}_{\text{Cyanamid}} = \underbrace{C_8H_7N_3O}_{\text{Benzglycocyamidin}} + H_2O$$

$$\underbrace{NH_2.CH_2COOH}_{\text{Glycocoll}} + NH_2.CN + \underbrace{C_3H_5N_3O}_{\text{Glycocyamidin.}} + H_2O\ ^{3})$$

Für die zuvor erwähnte, durch Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure entstehende Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ habe ich längsthin die rationelle Formel

$$\begin{matrix} NH.C_6H_4CO \\ CN \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

in Vorschlag gebracht [4]), und es würde sich nun, mit deren Berück-

---

[1]) Vgl. diese Berichte VIII, 221 u. 322.

[2]) Diese Berichte II, 417.

[3]) Ich lasse hier ausser Acht, dass bei dieser Reaktion zunächst das Glycocyamin entsteht, welches erst durch nachherige Wasserabspaltung in Glycocyamidin verwandelt werden kann.

[4]) Diese Berichte XI, 1987.

sichtigung, die Ueberführung dieser Verbindung in Benzglycocyamidin in folgender Weise erklären lassen:

$$\begin{matrix} NH.C_6H_4CO \\ CN \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} NH.C_6H_4CO \\ CNH \\ NH \end{matrix} + C_2H_6O.$$

α-Orthomethylbenzglycocyamidin (α-Orthobenzkreatinin),

$$C_9H_9N_3O = \begin{matrix} NCH_3.C_6H_4.CO \\ CNH \\ NH \end{matrix}.$$

Diese Base entsteht, wenn eine stark alkalische Lösung von Orthobenzglycocyamidin in Methylalkohol mit einer entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und die Mischung einige Tage in der Kälte sich selbst überlassen wird, während welcher Zeit sie sich nach und nach krystallinisch abscheidet. Sie wird nun von der Mutterlauge getrennt, dann mit etwas verdünnter Kalilauge gewaschen, welche etwa noch beigemengtes, unverändertes Benzglycocyamidin auszieht, und schliesslich zur vollständigen Reinigung aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene α-Benzkreatinin bildet weisse, glänzende Nadeln, welche selbst in heissem Wasser nur schwer löslich sind und sich daraus beim Erkalten fast vollständig wieder abscheiden. Auch von Aether wird es nur sehr schwierig aufgenommen, ziemlich leicht aber von kochendem Alkohol. Es besitzt einen sehr schwach bitteren Geschmack und zeigt keine Reaktion auf Pflanzenfarben. In höherer Temperatur schmilzt es zu einem farblosen Oele, das in kleinen Mengen und bei vorsichtigem Erhitzen sogar ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar ist. Ammoniak, sowie Kalilauge und Barytwasser zeigen keine Einwirkung auf dasselbe, wogegen es sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet.

Salzsaures α-Benzkreatinin, $C_9H_9N_3O, HCl + H_2O$.

Es krystallisirt in schmalen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen.

Platindoppelsalz, $(C_9H_9N_3O, HCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$.

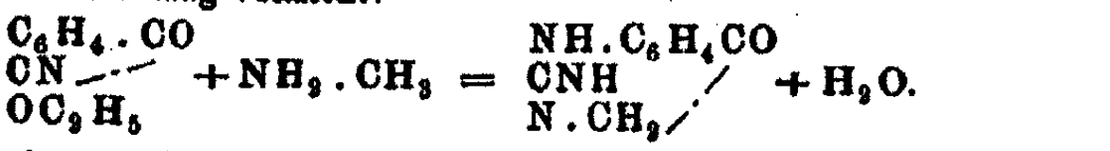
Aus kochendem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, scheidet es sich entweder in hellgelben Nadeln, oder auch in kleinen, rhombischen und sechsseitigen Prismen aus.

β-Orthomethylbenzglycocyamidin (β-Orthobenzkreatinin),

$$C_9H_9N_3O + H_2O = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO \\ CNH \\ NCH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Die Darstellung dieser Base gründet sich auf die Umsetzung, welche die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_2$ erleidet, wenn man sie mit

viel überschüssigem, etwa 33 pCt. wässrigen Methylamin in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzt, und welche sich nach folgender Gleichung vollzieht:



Es ist zweckmässig, das Erhitzen über 6 Stunden andauern zu lassen. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte β-Benzkreatinin von der methylaminhaltigen Mutterlauge getrennt, darauf in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch man es sofort vollständig rein erhält. Dasselbe zeigt in mehrfacher Beziehung eine grosse Uebereinstimmung mit der zuvor beschriebenen ihm isomeren Base. Wie diese krystallisirt es in weissen, neutral reagirenden und sehr schwach bitter schmeckenden Nadeln, die allerdings immer sehr viel kleiner und weniger gut ausgebildet sind als diejenigen des α-Benzkreatinins. Auch bezüglich seiner Löslichkeit in neutralen Flüssigkeiten und seinem Verhalten in höherer Temperatur gleicht es sehr der letzteren Verbindung. In einem Punkte jedoch zeigen beide Basen eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während nämlich das α-Benzkreatinin von kalter Kalilauge und Barytwasser durchaus nicht aufgenommen wird, ist das β-Benzkreatinin darin mit der grössten Leichtigkeit löslich und kann aus diesen Lösungen durch Essigsäure wieder ausgeschieden werden.

Salzsaures β-Benzkreatinin, $C_9H_9N_3O$, HCl.

Beim langsamen Krystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, schiesst es in glasglänzenden, kleinen Tafeln oder Prismen an. Versucht man dasselbe in reinem Wasser zu lösen, so zersetzt es sich wieder in Salzsäure und freie Base. Da das salzsaure Salz des α-Kreatinins nicht in dieser Weise zerfällt, so ist hieraus, sowie auch aus dem zuvor erwähnten, verschiedenen Verhalten beider Basen gegen Kalilauge und Barytwasser ersichtlich, dass beim α-Benzkreatinin die basischen Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sind als bei der β-Verbindung.

β-Platindoppelsalz, $(C_9H_9N_3O, HCl)_2$, $PtCl_4$.

Es bildet hellgelbe, schmale, bündel- oder sternförmig vereinigte Blättchen, oder beim sehr langsamen Krystallisiren auch Wärzchen und ist selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich.

256. W. v. Miller: Zur Kenntniss des Biebricher Scharlachs.

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Notiz Hrn. Nietzki's (diese Berichte XIII, 800) hat gezeigt, dass ich mich über den Charakter des Biebricher Scharlachs nicht getäuscht habe und dass die rothen Farbstoffe dieses Handelsproduktes wirklich Sulfosäuren eines Azokörpers von der Zusammensetzung $C_6H_5N{:::}N{-}C_6H_4{-}N{:::}N{-}C_{10}H_6OH$ sind. Die Form jedoch, in welcher der genannte Chemiker andererseits meine Untersuchung zu beurtheilen sich bemüssigt gefunden hat, veranlasst mich schon früher, als ich es in Rücksicht auf den völligen Abschluss meiner Arbeit gewünscht hätte, einige weitere Mittheilungen in dieser Angelegenheit zu machen.

Ob Hr. Nietzki Analysen, die ich noch gar nicht veröffentlicht hatte, für richtig oder unrichtig hält, dürfte allerdings für die Sache selbst ohne Belang sein, allein da er einzelne von mir angeführte Thatsachen als irrthümlich hinzustellen gesucht hat, so scheint es angezeigt, dass ich meine bisher nur allgemein angedeutete Auffassung der betreffenden Substanz näher begründe.

Die von mir befolgte Untersuchungsmethode bestand darin, dass ich die Natronsalze der Farbstoffsäuren mit kaltem Alkohol trennte. Ich erhielt auf diese Weise in Alkohol gelöst einen gelben Farbstoff, den ich als mechanisch beigemengte Betanaphtol-Azobenzolsulfosäure (Mandarin) anspreche. Beim Kochen derselben mit Zinkstaub erhielt ich als Spaltungsprodukt Sulfanilsäure. Die Analyse des gelben Farbstoffs, welcher durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure gereinigt worden war, ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}N_2H_{12}O_4S$
C	58.52	59.2	58.54
H	4.72	4.17	3.66
N	8.16	—	8.48.

Die rückständigen, rothen Farbstoffe löste ich in Wasser und fällte sie fraktionirt mit Alkohol. Es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise reine Verbindungen darzustellen. Die Untersuchung der einzelnen Fällungen liess unzweideutig erkennen, dass hier ein Gemenge von Substanzen vorlag, welche in ihren chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zeigen.

Die Analyse verschiedener Fraktionen, sowie der Spaltungsprodukte derselben deutete auf die Gegenwart von Natronsalzen der Sulfosäuren des oben angedeuteten Azokörpers, zumal der Verbindungen

$C_{22}H_{14}Na_2N_4S_2O_7$ (Disulfosäure) und

$C_{22}H_{13}Na_3N_4S_3O_{10}$ (Trisulfosäure).

Was das Vorhandensein der Disulfosäure anlangt, so wird dasselbe von Hrn. Nietzki nicht bestritten. Er bezweifelt aber die Gegenwart der Trisulfosäure und nimmt statt dieser eine Monosulfosäure an.

Gegen die Annahme einer Monosulfosäure wird von meiner Seite in keinerlei Weise Einwand erhoben. Ihre Anwesenheit ergiebt sich schon aus der Darstellung des Farbstoffs aus Säuregelb und dann aus dem Auftreten von Phenylendiamin unter den Spaltungsprodukten; auch habe ich nie behauptet, dass die Natronsalze der Di- und der Trisulfosäure die einzigen Bestandtheile des rothen Farbstoffgemenges seien. Unsere Ansichten laufen also nur bezüglich der Trisulfosäure auseinander. Die Annahme des Vorhandenseins einer Trisulfosäure meinerseits stützt sich zunächst auf die Beobachtung, dass der Kohlenstoff der rothen Farbstoffsalze in dem Maasse abnahm, als die Fraktionen fortgesetzt wurden. Der unlöslichste Theil des rothen Farbstoffgemenges gab in der That Zahlen, welche mit den Werthen einer Trisulfosäure nahezu übereinstimmten, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

	Monosulfosäure	Disulfosäure	Trisulfosäure	Gefunden
C	58.15	47.48	40.12	41.68
H	3.30	2.52	1.98	2.87.

Die Ergebnisse dieser Analyse allein würden mich begreiflich zur Annahme einer Trisulfosäure nicht berechtigt haben, allein die Existenz einer solchen Säure in dem Farbstoffgemenge wird auch durch die von mir beobachteten Spaltungsprodukte angedeutet. Als solche habe ich Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure), Amidobenzoldisulfosäure (Disulfanilsäure) und Phenylendiamin nachgewiesen.

Nach den über diese Gruppe von Verbindungen vorliegenden Angaben durfte man bei der Reduktion der Monosulfosäure Amidobenzolsulfosäure, Phenylendiamin und Amidonaphtol erwarten.

$$C_6H_4(SO_3H)N = N\cdots C_6H_4N = N\cdots C_{10}H_6OH + 8H$$
$$= C_6H_4(SO_3H)NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 + C_{10}H_6NH_2OH.$$

Bei der Reduktion der Disulfosäure liess sich die Bildung von Amidobenzolsulfosäure, Phenylendiaminsulfosäure und Amidonaphtol erwarten.

$$C_6H_4(SO_3H)N = N\cdots C_6H_3(SO_3H)N = N\cdots C_{10}H_6OH + 8H$$
$$= C_6H_4(SO_3H)NH_2 + C_6H_3(SO_3H)(NH_2)_2 + C_{10}H_6NH_2OH.$$

Die Reduktion der Trisulfosäure endlich musste Amidobenzoldisulfosäure, Phenylendiaminsulfosäure und Amidonaphtol liefern.

$$C_6H_3(SO_3H)_2N = N\cdots C_6H_3(SO_3H)N = N\cdots C_{10}H_6OH + 8H$$
$$= C_6H_3(SO_3H)_2NH_2 + C_6H_3(SO_3H)(NH_2)_2 + C_{10}H_6(NH_2)OH.$$

Man sieht, dass die von mir erhaltene Amidobenzoldisulfosäure sich ungezwungen nur aus der Annahme einer Trisulfosäure erklären lässt. Was nun den Nachweis der Amidobenzoldisulfosäure anlangt, so war derselbe wesentlich erschwert durch die Gegenwart einer grossen Menge von Amidobenzolsulfosäure (von Disulfosäure und Monosulfosäure herrührend). Das durch Reduktion entstandene Säuregemisch, in heissem Wasser gelöst, und mit Alkohol versetzt, giebt Anschüsse

von mehr oder weniger reiner Amidobenzolsulfosäure. Die Mutterlauge dieser Krystalle scheidet nach längerem Stehen noch eine weitere Menge Amidobenzolsulfosäure aus; die abfiltrirte Flüssigkeit liefert alsdann nach dem Abdampfen, einer Kältemischung ausgesetzt, Krystalle, welche sich schon ihrem äusseren Habitus nach von der Amidobenzolsulfosäure unterscheiden. Eine absolute Trennung von letzterer Säure gelingt aber auch so nicht; indess hat die Analyse gleichwohl Zahlen ergeben, welche sich nur durch die Annahme einer Amidobenzoldisulfosäure interpretiren lassen.

Ich stelle die gefundenen Zahlen mit den berechneten Werthen der Amidobenzolmonosulfosäure und der Phenylendiaminmonosulfosäure, welche hier allein in Betracht kommen können, sowie der Amidobenzoldisulfosäure zusammen.

	Amidobenzol-monosulfosäure	Phenylendiamin-monosulfosäure	Amidobenzol-disulfosäure	Versuch
C	41.62	38.29	28.46	29.7
H	4.05	4.26	2.77	3.57.

Der kleine Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff erklärt sich leicht aus der Beimengung einer minimalen Quantität von Amidobenzolmonosulfosäure.

Die Bildung einer Trisulfosäure lässt sich übrigens auch ungezwungen erklären, denn man braucht nur anzunehmen, dass bei gesteigerter Temperatur die Sulfurirung des zur Darstellung von Säuregelb verwendeten Amidoazobenzols theilweise über die Erzeugung der Disulfoverbindung hinausgeht. Je nach der Ausführung dieser Operation wird man es mit verschiedenen Gemengen der Sulfosäuren zu thun haben, aus denen alsdann bei der weiteren Behandlung, bei der Azotirung und Einwirkung von Phenolen, verschiedene Farbstoffgemenge entstehen müssen.

Dass mir bei der Interpretation meiner analytischen Resultate die Mittheilung des Hrn. Pfaff, dass in der hiesigen Anilinfabrik das Säuregelb des Handels zum Aufbau von Farbstoffen benutzt werde, sehr wesentlich zu Gute gekommen ist, habe ich in meiner Notiz nicht unerwähnt gelassen. Dieselbe veranlasste mich alsbald das Säuregelb mit den verschiedensten Phenolen zu behandeln, und so gelang es denn auch bald, indem ich das β-Naphtol auf dasselbe einwirken liess, eine Verbindung von den Eigenschaften des Biebricher Scharlachs zu erhalten. Es waren zumal die von mir beobachteten Farbreaktionen mit concentrirter Schwefelsäure, die auch von Herrn Nietzki bestätigt worden sind, welche jeden Zweifel beseitigen mussten.

Noch will ich hier bemerken, dass ich mich veranlasst sehe von der Untersuchung des Säuregelbs, welche ich in meiner Notiz angekündigt hatte, abzustehen, da ich von Herrn Griess privatim benachrichtigt worden bin, dass er selbst mit dieser Aufgabe beschäftigt sei.

257. Hans Jahn: Studien über die Zersetzung einfacher, organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

I. Mittheilung.

[Der kaiserl. Akad. der Wissensch. vorgel. in der Sitzung vom 15. April 1880.]

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessanten Zersetzungen, welche zahlreiche, organische Verbindungen beim Erhitzen mit Zinkstaub erleiden, sind namentlich in neuerer Zeit oft und mit Vortheil zur Aufklärung der Constitution der betreffenden Verbindungen benutzt worden, ohne dass man bis jetzt in allen Fällen einen klaren Einblick in den Mechanismus dieser Zersetzungen gewonnen hätte. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die Zersetzung einfacher, organischer, ihrer Constitution nach vollkommen aufgeklärter Verbindungen durch Zinkstaub einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Ich habe mich zunächst dem Studium der Alkohole zugewendet, vorbehaltlich auf andere Verbindungen, wie Aether, Säuren, Ester etc. bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen. Die Versuche sind meist in der Art ausgeführt, dass die sorgfältig entwässerten Alkohole über Zinkstaub destillirt wurden, der in einem Verbrennungsofen erwärmt wurde. Um die Erscheinungen durch secundäre Processe thunlichst wenig zu compliciren, wurde dafür Sorge getragen, dass der Zinkstaub nie ins Glühen gerieth. Die entweichenden Gase wurden dann durch zwei Kolben geleitet, von denen der eine leer und mit Eis oder Schnee gut gekühlt, der andere dagegen, um die Alkoholdämpfe zurückzuhalten, mit Wasser gefüllt war. Die Gase wurden theils über Wasser, theils in der von Bunsen angegebenen Weise in Röhrchen, die nach Beendigung des Versuches abgeschmolzen wurden, aufgesammelt.

Methylalkohol.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Destillation über metallischem Natrium vollständig entwässerten Alkohol. Es trat, sowie der Alkoholdampf mit dem erwärmten Zinkstaub in Berührung kam, eine lebhafte Gasentwicklung ein, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben eine leicht bewegliche, schwach fluorescirende Flüssigkeit ansammelte. Dieselbe wurde im Linnemann'schen Apparat fraktionirt destillirt und erwies sich als im Wesentlichen aus unzersetztem Holzgeist bestehend, dem nur verschwindende Spuren von höher siedenden Flüssigkeiten beigemengt waren. Einen Aufschluss über die Zersetzung des Alkoholes konnte also nur die Untersuchung der bei der Reaktion entwickelten Gase liefern, und diese hat das

Resultat ergeben, dass der Methylalkohol durch den Zinkstaub glatt auf in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten wird.

So erhielt ich:

I) Contraktion 1.2940 Kohlensäure 0.2726

II) Contraktion 1.2068 Kohlensäure 0.3432,

beides, Contraktion sowohl, als die durch die Explosion entstandene Kohlensäure auf die Einheit des Gasvolumens berechnet. Daraus berechnet sich, nach den Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} = a$$

$$y = b,$$

wenn wir mit x das Wasserstoff-, mit y das Kohlenoxydvolum, mit a die Contraktion, mit b die gefundene Kohlensäure bezeichnen, für die Zusammensetzung der beiden Gasproben:

I) Wasserstoff = 0.7718
Kohlenoxyd = 0.2726
1.0444

II) Wasserstoff = 0.6901
Kohlenoxyd = 0.3432
1.0333.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass der Beweis für die Abwesenheit des Acetylens oder eines anderen, ungesättigten Gases durch einen Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure erbracht wurde. Das Volum ändert sich nicht, und die Analyse des Gases nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ergab dieselbe Zusammensetzung, wie vor derselben.

Ich fand vor der Absorption:

Wasserstoff = 0.7718
Kohlenoxyd = 0.2726,

nach der Absorption:

Wasserstoff = 0.7526
Kohlenoxyd = 0.2915.

Wenn nun auch diese Analysen, trotzdem dass, wegen der leider unvermeidlichen Verunreinigung der Gasproben durch Dämpfe, die gewünschte Genauigkeit nicht erreicht werden konnte, doch ziemlich unzweideutig für die Richtigkeit meiner Annahme sprachen, so erschien es doch erwünscht, noch von einer anderen Seite her den Beweis für die Gegenwart des Kohlenoxydes zu erbringen.

E. Ludwig [1]) hat bekanntlich den Nachweis geliefert, dass Kohlenoxyd durch eine Lösung von Chromsäure leicht und vollständig oxydirt wird, und es liegt in dieser Beobachtung die Möglichkeit, einen zweifachen Beweis für die Gegenwart des Kohlenoxydes in dem vorliegenden Gase zu erbringen. Denn da Kohlenoxyd bei der Oxydation ein seinem eigenen Volumen gleiches Volumen Kohlensäure liefert, so musste erstens das Gasvolumen durch die Oxydation nicht geändert

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 47.

werden, und zweitens musste das nach der Oxydation gefundene Kohlensäurevolumen dem eudiometrisch gefundenen Kohlenoxydvolumen gleich sein. Es schien jedoch geboten, ehe ich das aus dem Methylalkohole erhaltene Gas in dieser Richtung untersuchte, durch Vorversuche an Wasserstoff-Kohlenoxydgemengen einem Einwurf zu begegnen, den man möglicher Weise machen konnte. Insofern nämlich bei günstiger Temperatur und hinreichender Concentration der Chromsäurelösung der Wasserstoff gleichfalls angegriffen wird, konnte man einwenden, dass das Constantbleiben des Volumens ein zufälliges sei, indem die Volumvergrösserung bei der Oxydation des kohlenstoffhaltigen Gases der Contraction bei der Oxydation des Wasserstoffes annähernd gleich sein konnte. Dieser Einwurf wurde durch Versuche in der eben angedeuteten Richtung entkräftet.

Ich fand bei der Oxydation eines Gemenges von Kohlenoxyd und Wasserstoff:

	Volumen, red. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	108.77
Nach der Oxydation	108.84
Nach Absorption der Kohlensäure .	53.10.

Das Volumen war also constant geblieben, die von mir benutzte Chromsäurelösung hatte mithin den Wasserstoff nicht angegriffen. Ferner waren, für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0.512 Vol. Kohlensäure

gebildet worden, das Gas enthielt mithin nach diesem Versuch: 0.5620 Vol. Kohlenoxyd, während ein eudiometrischer Versuch 0.5655 ergab, also hinreichend übereinstimmend, um die in Aussicht genommene Methode als für den vorliegenden Zweck brauchbar erscheinen zu lassen [1]).

---

[1]) Einige Worte seien mir an dieser Stelle gestattet, über die Art und Weise, wie ich mir ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff herstellte. Prof. Ludwig hat nämlich schon vor langer Zeit die interessante Beobachtung gemacht, dass Kohlensäure durch erwärmten Zinkstaub zu Kohlenoxyd reducirt wird, und zwar geht, wenn man den Gasstrom nicht zu schnell über den Zinkstaub streichen lässt, die Reduktion quantitativ vor sich. Mit Ermächtigung des Hrn. Ludwig habe ich diese interessante Erscheinung etwas näher studirt. Ich habe in der Weise experimentirt, dass ich ein Rohr mit Mangancarbonat und Zinkstaub beschickte, in der Weise, wie man die Röhren für Stickstoffbestimmungen herzurichten pflegt, und die Temperatur im Ofen so regulirte, dass die feuchte Kohlensäure im langsamen Strome den Zinkstaub passirte. Das Gas wurde beim Austritt aus dem Rohr direkt über Quecksilber aufgefangen. Ich habe zahlreiche, derartige Versuche angestellt, und ausnahmslos gefunden, dass das Gas nur noch Spuren von Kohlensäure enthält, dass die Reduktion also eine quantitative ist. So fand ich, um einen Versuch anzuführen:

	Volum, red. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	71.105
Nach Absorption der Kohlensäure	71.009
Differenz	0.096.

Ein analoger Versuch mit dem aus Methylalkohol gewonnenen Gase ergab:

	Volum, red. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	94.13
Nach der Oxydation	94.73
Nach Absorption der Kohlensäure . .	65.90,

es war also auch hier das Volumen constant geblieben, und es berechnet sich aus dem Volumen der bei der Oxydation gebildeten Kohlensäure, dass die Volumeinheit des Gases:

0.306 Vol. Kohlenoxyd

enthalte, also in ziemlich naher Uebereinstimmung mit dem eudiometrischen Versuch (0.2915), so dass die Richtigkeit der obigen Annahme als erwiesen betrachtet werden konnte.

Es blieb noch eine Frage zu beantworten. Die obigen Analysen haben alle eine etwas zu grosse Contraktion ergeben, und es lag nahe, zu vermuthen, ob nicht neben dem Kohlenoxyd, das die überwiegende Menge des kohlenstoffhaltigen Gases ausmacht, ein zweites Gas, etwa Grubengas, das durch eine Reduktion des Methylalkoholes entstanden sein konnte, in dem Gase enthalten sei. Diese Frage liess sich einfach durch die Analyse des durch Chromsäure oxydirten Gases erledigen, da Grubengas allein durch Chromsäure nicht angegriffen wird. Der Versuch erwies nun in der That, dass geringe Mengen von Grubengas in dem Gase vorhanden sein müssen. Ich fand nämlich bei der Analyse einer oxydirten Gasprobe, für die Einheit des Gasvolumens:

Contraktion = 1.535
Kohlensäure = 0.088,

mithin gemäss den Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1.536$$
$$y = 0.088$$

Wasserstoff	= 0.906
Grubengas	= 0.088
	0.994.

Für die Menge des von der Volumeinheit des Gases zu seiner Verpuffung verbrauchten Sauerstoffes ergab sich:

0.627,

während sie der Theorie nach, $\left(\frac{x}{2} + 2y\right)$ 0.629 beträgt.

Das Grubengas muss jedenfalls direkt aus dem Methylalkohol entstehen und nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, durch Reduktion des Kohlenoxydes durch Wasserstoff etwa nach der Gleichung:

$$CO + H_6 = H_2O + CH_4.$$

Alle Versuche, eine solche Reduktion einzuleiten, haben bislang negative Resultate ergeben.

Aethylalkohol.

Saussure [1]) fand, dass der Aethylalkohol beim Durchleiten durch glühende Röhren sich in Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd zerlegt. Es war nach den Erfahrungen, die ich beim Methylalkohol gemacht hatte, allerdings zu vermuthen, dass die Zersetzung im soeben angedeuteten Sinne vor sich gehen würde, dass also eine vollständige Sprengung des Alkoholmoleküls einträte, allein es war auf Grund der Beobachtung, dass geringe Mengen des Methylalkoholes gleichzeitig zu Grubengas reducirt werden, zu erwarten, dass auch aus dem Aethylalkohol ein demselben näher stehendes Zersetzungsprodukt müsse erhalten werden können. Beide Erwartungen haben denn auch durch das Experiment ihre vollständige Bestätigung gefunden, nur hat sich der wesentliche Unterschied zwischen dem Methyl- und dem Aethylalkohol ergeben, dass, während bei dem ersteren die beiden Zersetzungen stets gleichzeitig auftreten, sie sich bei dem letzteren unter geeigneten Versuchsverbindungen vollständig von einander trennen lassen.

Destillirt man Aethylalkohol über dunkelroth glühenden Zinkstaub, so zerfällt er glatt in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ich will, indem ich ich in Bezug auf die analytischen Belege auf meine demnächst in den Sitzungsberichten der hiesigen Akademie der Wissenschaften erscheinende Abhandlung verweise, nur einen Versuch erwähnen.

Die Analyse einer direkt gewonnenen Gasprobe hatte ergeben, dass dieselbe in der Einheit des Volumens enthielt:

Wasserstoff = 0.497
Grubengas = 0.271
Kohlenoxyd = 0.232.

Wenn nun in der That, wie vorausgesetzt wurde, das Gas aus Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, so musste nicht allein der Oxydationsversuch dieselbe Kohlenoxydmenge ergeben, wie die eudiometrische Analyse, sondern es musste auch das relative Verhältniss der Grubengas- und Wasserstoffmengen durch die Oxydation keine Veränderung erleiden.

Der Oxydationsversuch ergab nun, dass die Volumeinheit des Gases

0.221 Vol. Kohlenoxyd

enthielt, was mit dem Resultat der eudiometrischen Analyse befriedigend übereinstimmt; und für die Zusammensetzung des Gases nach der Oxydation wurde gefunden:

Wasserstoff = 0.674
Grubengas = 0.365
1.039.

[1]) Gmelin, Handbuch IV, 552.

Es ergiebt sich also für das ursprüngliche Gas:

$$CH_4 : H = 1.0 : 1.83,$$

für das oxydirte:

$$CH_4 : H = 1.0 : 1.85,$$

also scharf dasselbe Verhältniss, so dass man es für vollkommen erwiesen betrachten konnte, dass das Gas die drei vorausgesetzten Bestandtheile enthielt.

Ganz anders verläuft nun die Reaktion, wenn man während des Versuches die Temperatur derartig regulirt, dass der Zinkstaub nie ins Glühen kommt. In dem Falle zersetzt sich der Alkohol glatt in Aethylen und Wasser, welches letztere durch weitere Reaktion des Zinkstaubes reducirt wird. So ergab mir z. B. die Analyse einer unter diesen Bedingungen erhaltenen Gasprobe:

Wasserstoff	= 0.8777
Aethylen	= 0.1228
	1.0005.

demnach betrüge die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} + 3y = 0.8072,$$

während das Experiment 0.8076 ergab.

Das Gas wurde durch Brom geleitet, das in einem Pettenkofer'schen Rohre unter Wasser geschichtet war, und dann, nachdem es eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passirt hatte, über Wasser aufgefangen. Der Inhalt des Rohres hinterliess nach Entfernung des überschüssigen Broms ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, das durch seinen Siedepunkt (127—128° C.) als Aethylenbromür erkannt wurde.

Die Untersuchung des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies dasselbe als Wasserstoff. Es wurde nämlich für die Einheit des Gasvolumens gefunden:

Contraktion	1.6106
Verbrauchter Sauerstoff	0.6214,

was mit den theoretischen Zahlen (1.5 bezw. 0.5) befriedigend übereinstimmt. Da die etwas zu hoch gefundenen Daten ohne Zweifel auf Spuren unabsorbirt gebliebenen Aethylens zurückzuführen sind.

Ganz analog verläuft die Zersetzung höher constituirter Alkohole, nur sind die Versuche schon mit Schwierigkeiten verbunden, da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe grosse Neigung zur Polymerisation haben, so dass stets eine die Gase verunreinigende Dampfbildung eintritt, die sich trotz vielfach variirter Versuche nie ganz vermeiden liess.

Die Versuche, die ich mit dem Isopropyl- und dem normalen Propylalkohol angestellt habe, erwiesen zunächst, dass Propylen entsteht, und es liess sich des Weiteren der Nachweis führen, dass aus

beiden Alkoholen dasselbe Propylen entsteht, insofern das aus beiden Alkoholen dargestellte Gas beim Behandeln mit Brom ein bei 142—143° C. siedendes Bromür lieferte, dessen Analyse es auf das unzweifelhafteste als Propylenbromür identificirte. So ergab eine Brombestimmung in dem aus dem normalen Alkohol erhaltenen Bromür:

79.48 pCt. Br,

während das aus dem Isopropylalkohol dargestellte Bromür:

79.79 pCt. Br

enthielt. Die für die Formel $C_3H_6Br_2$ berechnete Menge beträgt:

79.20 pCt.

Die Analyse des von Brom nicht absorbirten Gases erwies es in beiden Fällen als Wasserstoff.

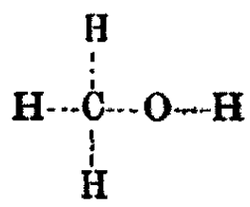
Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass das Hydroxyl dem benachbarten Kohlenwasserstoffatom das zweite zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom entnimmt. Interessant ist, dass Claus und Kerstein [1]) durch Destillaten des Glycerins mit Zinkstaub dasselbe Propylen dargestellt haben.

Ich habe endlich noch Versuche mit Isobutylalkohol angestellt, und die mit den gewonnenen Gasproben ausgeführten Analysen haben ergeben, dass sie aus Butylen und Wasserstoff bestehen.

Es lässt sich also auf Grund der besprochenen Versuche das doppelte Resultat aussprechen:

Der Zinkstaub spaltet bei Temperaturen zwischen 300 und 350° C. die höheren Alkohole — vom Aethylalkohol aufwärts — in die entsprechenden Olefine und Wasserstoff. Der Methylalkohol wird unter denselben Bedingungen in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten und zum kleinsten Theil zu Grubengas reducirt. Die analoge Zersetzung des Aethylalkohols in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff tritt erst bei dunkler Rothgluth ein.

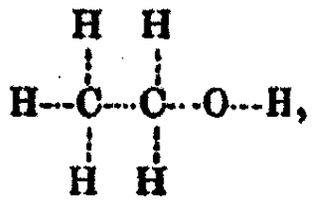
Fragen wir uns nach dem Grunde dieses exceptionellen Verhaltens des Methylalkohols gegenüber den höher constituirten Alkoholen, so können wir denselben wohl nur in der festen Bindung der kettenförmig aneinander haftenden Kohlenstoffatome suchen. Das Methylalkoholmolekül



wird dem Zerfalle nicht den Widerstand entgegensetzen können, wie das Aethylalkoholmolekül:

---

[1]) Diese Berichte IX, 695.



dessen Stabilität durch die Verankerung der beiden Kohlenstoffatome bedeutend erhöht worden ist. Es ist gewiss kein Zufall, vielmehr eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung, dass auch in den Wärmetönungen bei der Bildung der Alkohole dem Methylalkohol ein relativ kleiner Werth zukommt. Es ist nach Berthelot[1]) die Wärmetönung bei den Processen:

		Differenz
C, H_4, O	+ 62.0	
C_2, H_6, O	+ 74.0	+ 12.0
C_3, H_8, O	+ 82.0	+ 8.0
C_5, H_{12}, O	+ 96.0	+ 2 × 7.0

Es nimmt also auch in dieser Reihe der Methylalkohol eine isolirte Stellung ein.

Es ist ferner hervorzuheben, dass bei dem Zerfallen des Alkoholmoleküls, der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden, als Kohlenoxyd austritt, was auf die feste Bindung des Sauerstoffes am Kohlenstoff hinweist. Aus diesem Grunde scheint es mir auch unwahrscheinlich zu sein, dass die Alkohole zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reducirt werden, die sich dann unter Wasserstoffabspaltung in die ungesättigten verwandeln. Ich möchte eher glauben, dass der Zinkstaub den Alkoholdampf zunächst durch eine Contaktwirkung in das ententsprechende Olefin und Wasser spaltet und dass er erst auf den in der ersten Phase des Processes entstehenden Wasserdampf reducirend einwirkt.

Freilich scheint die Reduktion des Methylalkohols durch Zinkstaub gegen diese Anschauung zu sprechen, allein abgesehen davon, dass die nachgewiesenen Mengen des Grubengases nur minimale sind, könnten ja dieselben einem ganz analogen Process ihre Entstehung verdanken, insofern der gewiss nicht existenzfähige Kohlenwasserstoff CH_2 (CH_4O---H_2O) sich durch den reichlich neben ihm vorhandenen, nascirenden Wasserstoff in Grubengas verwandeln würde. Derartige Anlagerungen von Wasserstoff sind nichts Neues, z. B. hat Berthelot[2]) nachgewiesen, dass Acetylen durch nascirenden Wasserstoff in Aethylen verwandelt werden kann.

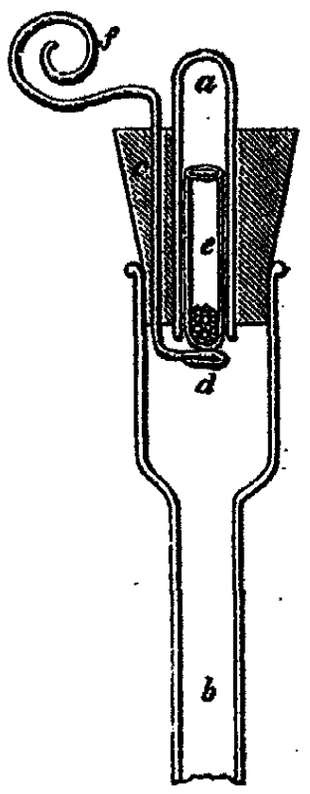
Wien, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

[1]) Poggendorff, Beiblätter I, 671.
[2]) Comptes rendus 54, 515.

258. Lothar Meyer: Zu Victor Meyer's Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Im letzten Hefte, S. 813 und 814 dieser Berichte (Note 1) bespricht Hr. Victor Meyer eine Fehlerquelle seines so bequemen Verfahrens, welche daraus entspringt, dass kurz vor der Beobachtung der Pfropfen, zur Einbringung der Substanz, abgenommen und wieder aufgesetzt werden muss. Ich erlaube mir dazu die Bemerkung, dass diese Fehlerquelle sich durch eine einfache Vorrichtung leicht ganz beseitigen lässt.



Man schliesst den Apparat durch einen in der Mitte durchbohrten Gummistopfen, in welchem eine oben geschlossene, unten offene, kurze Glasröhre *a* steckt von genau der gleichen Weite wie der lange Hals des Dampfdichtegefässes *b*. Seitlich wird durch den Pfropfen ein zugespitzter Eisendraht *c* gestossen und unten wie oben so umgebogen, dass das untere Ende *d* die Oeffnung der Röhre *a* verschliesst und das in diese eingeschobene Eimerchen *e* verhindert herauszugleiten. Der Draht dreht sich nicht in der Kautschukmasse; aber die Elasticität derselben giebt ihm so viel Beweglichkeit, dass ein leichter seitlicher Druck auf das obere Ende *f* auch *d* zur Seite schiebt und die Mündung von *a* frei macht. Man kann daher leicht das Eimerchen vor der Beobachtung einsetzen und dasselbe, sobald die Temperatur des Apparates constant geworden ist, und der Luftaustritt aufgehört hat, fallen lassen, ohne sich dabei besonders beeilen zu müssen. Die Einrichtung hat noch den weiteren Vortheil, dass das Eimerchen genau senkrecht in der Axe des Rohres hinunterfallen muss, so dass von seinem Inhalte nichts verschüttet werden kann.

Dem seitlich angeschmolzenen Rohre, durch welches die Luft austritt, giebt man zweckmässig eine kleine Erweiterung in seinem absteigenden Schenkel, weil sonst in dem Augenblicke, in welchem das fallende Eimerchen etwas Luft mit nach unten reisst, leicht ein Tropfen Wasser eingezogen wird, der das heisse Rohr zersprengt.

Zur Erhitzung des Apparates lasse ich in der Regel ein Luftbad benutzen, das aus drei concentrischen Blechcylindern besteht. Unter dem äussersten Zwischenraum derselben brennen sechs oder noch mehr Bunsen'sche Brenner, zweckmässig so genannte „Universalbrenner“ mit je drei beweglichen, leicht auf einen Kreisbogen zu stellenden

Brennerröhren. Die heissen Verbrennungsgase ziehen im äussersten Zwischenraume aufwärts, im nächsten abwärts und im innersten Cylinder, der das Dampfdichtegefäss enthält, wieder nach oben, wo ein passend geformter Deckel sie seitwärts ableitet. Das untere, aus letzterem zum Theil hervorragende Stück des engeren, langen Glasrohres ist mit Drahtnetz umwickelt, damit es weniger leicht springt.

Tübingen, 30. April 1880.

---

259. Franz Berger: Zur Kenntniss guanidinartiger Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXIX.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

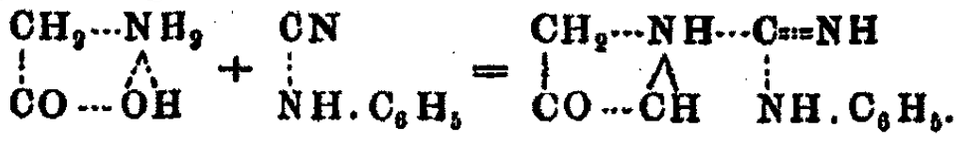
Anschliessend an meine erste Mittheilung[1]) lege ich der Gesellschaft die Resultate weiterer Untersuchungen über guanidinartige Verbindungen vor, da ich gezwungen bin, dieselben längere Zeit zu unterbrechen. Ich habe damals gezeigt, dass ich bei der Einwirkung von Cyanamid auf Orthotoluidinchlorhydrat an Stelle des erwarteten, monosubstituirten Guanidines Diorthotolylharnstoff erhalten habe. Es war mir aber nicht möglich, diese frappante Abweichung von den Angaben des Hrn. Erlenmeyer[2]) durch weitere Versuche erklären zu können, da Hr. Erlenmeyer[3]), durch meine Mittheilung angeregt, noch weitere zwei Jahre das Studium dieser Verbindungen in Anspruch nahm. Ich habe deshalb meine Untersuchungen darüber abgebrochen und mich auf die Darstellung substituirter Glycocyamine beschränkt, um durch deren Oxydation zu einfach ersetzten Guanidinen zu gelangen.

Zu diesem Zwecke liess ich in sehr verdünnter, alkoholischer Lösung, die ammoniakalisch gemacht war, Glycocoll und Phenylcyanamid bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Nach 3 Wochen hatte die vorher klare Lösung eine ganz geringe Menge eines schmutzigen Produktes abgeschieden, von welchem ich abfiltrirte, um das Filtrat zur Trockne einzudampfen. Der schmutzig gelbbraune Rückstand erwies sich mit Ausnahme von verdünnter Salzsäure als unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, doch musste er aus der salzsauren Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak ausgefällt werden, wobei er sich in kleinen, rundlichen Körnern von gelblicher Farbe ohne jede krystallinische Struktur ausschied. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Processes wurde das Präparat bei 100° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, da sich dessen schwere Verbrennlichkeit durch eine Vorprobe herausgestellt hatte. Die Analyse bestätigte,

---

[1]) Diese Berichte XII, 1854.
[2]) Ebendaselbst III, 896.
[3]) Diese Berichte XII, 1984.

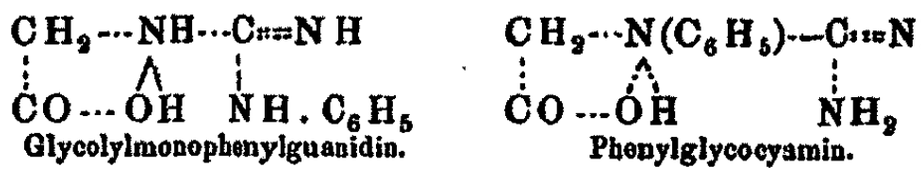
dass durch Zusammenlagerung der beiden Componenten der erwünschte Körper sich gebildet hatte:



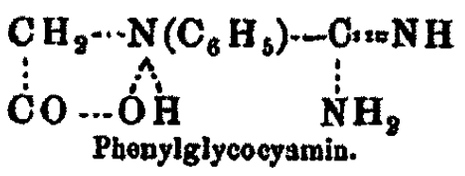
	Theorie für $C_9H_{11}N_3O_2$	Versuch I.	Versuch II.
C	55.96	56.52	—
H	5.70	6.15	—
N	21.76	—	22.16.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sich der Körper oberhalb 240° (unc.) und schmilzt bei 260° (unc.) unter lebhafter Gasentwicklung. Trotz seiner leichten Löslichkeit in Salzsäure konnte kein Platindoppelsalz erhalten werden, vielmehr zersetzte sich das Präparat beim Eindampfen der obgenannten Lösung, und es konnte Glycocoll mit Bestimmtheit an seinen charakteristischen Reaktionen erkannt werden.

Zum Unterschiede von einem isomeren, aber bis jetzt noch nicht dargestellten Körper, möchte ich dem eben beschriebenen, analog mit H. Huppert[1]), den Namen „Glycolylmonophenylguanidin" beilegen, während ich mit dem Namen „Phenylglycocyamin" den aus Phenylglycocoll und Cyanamid zu erwartenden Körper bezeichnen möchte, deren Verschiedenheit am besten aus den Constitutionsformeln ersichtlich ist:



Glycolylmonophenylguanidin.



Phenylglycocyamin.

Leider konnte ich bis jetzt des letzt erwähnten Präparates nicht habhaft werden. Die wie oben eingeleitete Reaktion zwischen Phenylglycocoll und Cyanamid lieferte nach dreiwöchentlichem Stehen nach dem Verdampfen einen braunen Syrup, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte, aus dem aber durch Chloroform eine geringe Quantität eines chlorhaltigen Produktes ausgezogen werden konnte. Ebenfalls ein negatives Ergebniss hatte der Versuch, Phenylglycocoll auf Phenylcyanamid einwirken zu lassen. Es scheint demnach bei diesen Reaktionen die Dauer der Einwirkung eine Hauptbedingung zu sein, weshalb ich dieselbe bei weiteren Versuchen mehrere Monate andauern lassen will.

Zum Schlusse habe ich noch eine Mittheilung über die von A. W. Hofmann[2]) bei der Einwirkung von Cyangas auf Anilin entdeckten isomeren Cyanguanidine zu machen. Lässt man auf eine

---

[1]) H. Huppert, diese Berichte IV, 879. Glycolylmonomethylguanidin aus Monomethylguanidin und Monochloressigsäure.

[2]) Diese Berichte III, 764 und Ann. Chem. Pharm. 66, 127.

alkoholische Lösung von Dicyandiorthotolylguanidin eine solche der Chlorhydrate von Anilin, Toluidin, Bromanilin, Naphtylamin, Phenylendiamin oder Amidophenol einwirken, so entsteht sofort eine rothe Färbung der Lösung, während sich auf Zusatz von Wasser nach dem Erkalten ein braunrothes Harz abscheidet, das nicht zu krystallisiren vermag. Kocht man aber das erwähnte Cyanguanidin etwa eine halbe Stunde mit Anilin, wobei Ströme von Ammoniak entweichen, versetzt dann mit etwas Alkohol, so dass alles gelöst ist, und giesst das Reaktionsprodukt in ziemlich verdünnte Salzsäure, so scheiden sich gelb- bis braunroth gefärbte Flocken aus, die — gut beim Abfiltriren mit Wasser gewaschen, bis keine saure Reaktion mehr wahrnehmbar — sich äusserst schwierig mit dunkelrother Farbe in heissem, absoluten Alkohol lösen und beim Erkalten in prachtvollen, feinen Nadeln von braunrother Farbe mit violettem Schimmer auf den Krystallflächen ausfällen. Werden diese im Capillarrohre erhitzt, so zeigt sich nur, dass über 100° Krystallwasser entweicht. Sucht man nun dieses zu bestimmen, so bemerkt man auf alle Fälle, dass bei Temperaturen über 100° schon Zersetzung eintritt, indem Spuren von Salmiak sublimiren, was besonders über 150° sehr reichlich geschieht. Daher ist der Gehalt an Krystallwasser nicht zu bestimmen, sondern aus den Zahlen der Elementaranalyse berechnet sich ein Gehalt von einem Molekül desselben, obwohl O. Landgrebe [1]) in den von ihm untersuchten Verbindungen drei Moleküle gefunden hat.

	Theorie für		Versuch		
	$C_{23}H_{22}N_5Cl+3aq$	$C_{23}H_{22}N_5Cl+aq$	I.	II.	III.
C	60.33	65.48	65.21	—	—
H	6.12	5.69	6.03	—	—
N	15.30	16.61	—	16.66	—
Cl	7.76	8.42	—	—	8.38.

Das entstandene Produkt ist demnach das Chlorhydrat des β-Dicyandiorthotolylguanidins. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, nachdem die Krystalle vorher fein zerrieben worden waren.

---

260. Walther Hempel: Zur Abwehr gegen die Herren H. Kolbe und E. v. Meyer.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter dem Titel: „Abfertigung des Hrn. W. Hempel“ findet sich in Nr. 9, Bd. 21 des Journals für praktische Chemie ein Aufsatz abgedruckt, in welchem die HH. H. Kolbe und E. v. Meyer es unternehmen, einen Theil der Resultate einer Arbeit zu widerlegen,

[1]) Diese Berichte X, 1587; XI, 973.

welche ich im Jahre 1875 in diesen Berichten, Seite 1661 veröffentlicht hatte.

Wäre in dieser Aeusserung verletzter Eigenliebe nicht von den Versuchen des Hrn. A. Schultz die Rede, so würde ich zu irgend welcher Entgegnung keine Veranlassung finden, denn einerseits habe ich in sachlicher Hinsicht der von mir am angezogenen Orte gegebenen Darlegung, welche ich allenthalben aufrecht erhalte, nichts hinzuzufügen, andererseits ist der gesammten, chemischen Welt die Schreibweise des Hrn. Kolbe zu sehr bekannt, als dass der im einzelnen Falle von ihr Betroffene es noch nöthig hätte, den ihm angethanen Unglimpf besonderer Beachtung werth zu halten.

Da es aber nach der Darlegung der genannten Herren scheinen muss, als ob Hr. A. Schultz ebenfalls gefunden habe, dass die Resultate meiner Versuche falsch seien, so gebe ich im Nachfolgenden eine Widerlegung, die ich mit Rücksicht auf das geringe, sachliche Interesse der erörterten Fragen möglichst kurz fasse.

Ich habe vor 4½ Jahren[1]) die von Kolbe[2]) gegen H. Fleck ausgesprochenen Beleidigungen auf Grund des Nachweises eines analytischen Fehlers zurückgewiesen.

Kolbe und E. v. Meyer hatten gefunden, dass man Salicylsäure aus Bierwürze durch Schütteln mit Aether nur theilweise entfernen könne, dass eine sehr beträchtliche Quantität in der Bierwürze bleibt, welche der Aether der Würze nicht zu entziehen vermag. Sie haben ferner gezeigt, dass die Salicylsäure so von phosphorsaurem Natron gebunden wird, dass man sie nicht mit Aether aus einer wässerigen Lösung des phosphorsauren Natrons ausziehen kann. Beide Versuche haben sie bei ihren Schlussfolgerungen als analoge behandelt, obgleich das phosphorsaure Natron eine stark alkalisch reagirende Substanz ist, während alle Bierwürzen milchsaure Flüssigkeiten sind, so dass eine Säure, wie die Salicylsäure, sich in diesen beiden Medien offenbar ganz verschieden verhalten muss.

Ich habe gezeigt, dass man eine mit Salicylsäure versetzte Würze durch einfaches Schütteln mit Aether so gut wie vollständig davon befreien kann, wenn man nur zweckentsprechend operirt, dass ferner das phosphorsaure Natron die gebundene Salicylsäure ebenfalls an Aether abgiebt, wenn man seine alkalische Reaktion durch Milchsäure aufhebt und die Lösungen desselben in Bezug auf seine Reaktion in den Zustand der Bierwürzen bringt. Am Schluss meiner Arbeit habe ich an einer Rechnung ausgeführt, wie wohl Kolbe und E. v. Meyer zu ihren falschen Zahlen gekommen sein mögen. — Was zunächst die Frage im Allgemeinen anbelangt, so findet sich in der sogenannten

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1657.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 12, 16.

„Abfertigung“ nirgends der experimentelle Gegenbeweis. Kolbe und E. v. Meyer begnügen sich vielmehr zu zeigen, wie man das Auftreten einer gelatinösen Schicht, von der ich wohl irrthümlicher Weise geglaubt habe, dass sie Eiweiss enthalte, durch entsprechendes Manipuliren, durch den Ausschluss von Luft, zu verringern vermöge; einen Versuch, der zeigte, dass man bei dieser neuen Art zu arbeiten, die sie sicher nicht vor 4½ Jahren anwendeten, denn sonst hätten sie dieselbe damals beschrieben, auch bei oft wiederholtem Ausschütteln mit ganz neutralem Aether, bei Ausschluss von Luft, die Salicylsäure nicht aus der Würze entfernen könne, wie das beim alkalisch reagirenden, phosphorsauren Natron der Fall ist, sucht man vergeblich. Ich habe diesen Versuch an Stelle der Herren gemacht und dieselben Resultate wie früher erhalten. 250 ccm. Würze wurden mit 0.5 g Salicylsäure versetzt und dreimal mit je 400 ccm Aether in einem Stöpselcylinder behandelt. Der Aether war durch längeres Kochen mit stehendem Kühler über Aetzkalk von jeder Spur Säure befreit. Die beiden Flüssigkeiten erfüllten den Cylinder fast vollständig und wurden nur durch längere Zeit dauerndes Umdrehen des Glases durcheinander bewegt, so dass nur wenig gelatinöse Schicht auftrat. Der Aether ward von der Würze getrennt, filtrirt, in einem Kolben zum grössten Theil abdestillirt, der Rest in ein tarirtes Glasschälchen gebracht und bei Zimmertemperatur verdunstet. Der aus gelblicher Salicylsäure bestehende Rückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet. Der Versuch ergab 0.5963 g extractivstoffhaltige Salicylsäure. Diese Salicylsäure, zum Zweck der Reinigung wieder in absolutem Aether gelöst, der Aether abgedunstet, ergab:

0.4853 g gelbliche Salicylsäure.

Diese Zahlen sind in vollster Uebereinstimmung mit meinen früheren Versuchen, sie zeigen, dass man auch bei Ausschluss von Luft die Salicylsäure zum grössten Theil mit Aether aus Bierwürze ausziehen kann, vorausgesetzt, dass man nur genug Aether anwendet und die Operation oft genug wiederholt, dass ich also wohl berechtigt war, den Kolbe und E. v. Meyer'schen Versuch als fehlerhaft zu bezeichnen. In wie roher Weise der fragliche Versuch von den Herren ausgeführt worden sein muss, geht ferner daraus hervor, dass die Gesammtsummen der von ihnen nach Zusatz von Salzsäure wiedergewonnenen, extractivstoffhaltigen Salicylsäure um 90 mg kleiner ist, als die ursprünglich angewendete Quantität, was bei irgend exacter Arbeit unmöglich ist, da der Extractivgehalt immer eine Vermehrung des Gewichtes bedingen muss. — Soviel zur Klarlegung der Frage im Allgemeinen.

Was die Details der Untersuchungen anbelangt, so wenden sich Kolbe und E. v. Meyer in ihrem Angriffe zunächst gegen den Versuch, durch welchen ich gezeigt habe, dass man auf Zusatz von Milch-

säure zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron die Salicylsäure aus derselben mit Aether ausschütteln könne. Sie nennen diesen Versuch „unverständlich und unverständig“ und versuchen die Exaktheit desselben zu verdächtigen, indem sie nachweisen, dass Milchsäure aus wässeriger Lösung durch Aether ausgezogen werden kann, die von mir erhaltene Salicylsäure daher wohl sehr milchsäurehaltig gewesen sei. Hierauf habe ich zu entgegnen, dass es allerdings nicht unbestreitbar erwiesen ist, welche freie Säure die Bierwürze enthält, dass man aber allgemein annimmt, dass es Milchsäure sei. Was aber den Fehler anbelangt, der aus der Löslichkeit der Milchsäure in Aether entstehen könnte, so kommt der bei meinen Versuchen überhaupt nicht in Betracht, denn ich habe nicht freie Milchsäure, sondern Milchsäure und phosphorsaures Natron angewendet und zwar in einem solchen Verhältniss, dass bei der Annahme, es bilde sich saures, phosphorsaures Natron, alle Milchsäure an Natron gebunden ist. Der Theorie nach braucht man auf 8 g krystallisirtes, phosphorsaures Natron 2.011 g Milchsäure, damit milchsaures Natron und saures, phosphorsaures Natron entsteht, ich verwendete aber nur 2 g käufliche Milchsäure, welche bekanntlich Hydratwasser enthält, so dass also beträchtlich weniger Milchsäure vorhanden war, als unter der obigen Annahme gebunden werden konnte.

Wie wenig Milchsäure bei den gegebenen Verhältnissen durch Aether einer wässerigen Lösung entzogen wird, zeigt folgender Versuch:

In 250 ccm Wasser wurden 8 g $NaHPO_4 + 12H_2O$ gelöst, mit 2 g bei Gehe & Co. käuflicher, syrupsdicker Milchsäure versetzt und mit 250 ccm Aether ausgeschüttelt. Der Aether abgehoben und verdunstet, der Rückstand, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, ergab: 0.0105 g Milchsäure.

Dass Kolbe und E. v. Meyer nach dem Zusatz von Milchsäure nicht alle Salicylsäure mit Aether auszogen, liegt einfach daran, dass sie nicht oft genug und mit zu wenig Aether ausgeschüttelt haben. Sie nahmen auf 250 ccm einer Lösung von 8 g phosphorsauren Natron nur zweimal je 125 ccm Aether. Dass sie dann auf Zusatz von Salzsäure noch stark milchsäurehaltige Salicylsäure erhielten, ist natürlich, da die freie Milchsäure durch Aether ausschüttelbar ist. Die auf Seite 392 der Kolbe und Meyer'schen Abhandlung veröffentlichten Versuche beweisen daher durchaus nichts.

Auf diese Versuche folgt eine Polemik gegen meine Ausschüttelungsversuche von salicylirter Würze mit Aether, die ich, so weit sie sachlich ist, im Anfang dieses Aufsatzes durch Angabe der Resultate der Wiederholung meiner früheren Versuche widerlegt habe. Mit wie hinfälligen Argumenten die Herren ihre Behauptungen zu begründen suchen, zeigt sich am besten daran, dass sie, anstatt durch einen Versuch einfach zu zeigen, dass auch bei oft wiederholtem Schütteln mit

neutralem Aether die Salicylsäure in der Würze gebunden bleibt, sich vor der ungeheuerlichen Hypothese nicht scheuen, die Kohlensäure der Zimmerluft könnte die Salicylsäure bei meinen früheren Versuchen frei gemacht haben, die doch in den Quantitäten, wie sie selbst schlimmsten Falles in einem ¾ l grossen Scheidetrichter mit Würze in Berührung kommen kann, höchstens einige Milligramme Salicylsäure frei machen dürfte, was bei solch' rohen Versuchen, wie diese Art Ausschüttelungsversuche der Natur der Sache nach sind, überhaupt nicht in Frage kommt.

Dass der von mir verwendete Aether aber nicht Essigsäure enthielt, ist von vornherein ausgeschlossen, da er, wie Seite 1661 meiner Abhandlung angegeben, mit Aetzkalk von jeder freien Säure befreit wurde.

Ich hebe ferner noch hervor, dass ich bei meinen früheren Versuchen nicht 10 Mal mit Aether schütteln musste, um die Salicylsäure aus der Würze zu entfernen, dass vielmehr schon nach 5 Malen mehr ätherischer Auszug erhalten wurde, als überhaupt Salicylsäure angewendet wurde, während Kolbe und E. v. Meyer 180 mg zu wenig fanden. Was die gelatinöse Schicht anbelangt, so habe ich wohl zuerst auf dieselbe aufmerksam gemacht und deren Einfluss auf die Endresultate in meinen früheren Versuchen durch Anwendung grosser Quantitäten von Aether vollständig vermieden, was von Kolbe und E. v. Meyer nicht geschehen war.

Was ferner die Einwendungen der Herren gegen den Versuch anbelangt, den ich anstellte, um einen ungefähren Anhalt zu bekommen, wie gross der beim Abdestilliren des Aethers durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure entstehende Verlust sei, so ist es einfach eine Haarspalterei, jetzt über 4 und 11 Milligramm zu streiten, während die Herren früher (Journ. f. prakt. Chemie 1875, 182) einen Verlust von 90 mg als innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegend bezeichnet haben, der durch die Flüchtigkeit mit den Aetherdämpfen bedingt sei. Sie haben früher 90 mg vernachlässigt, obgleich das Gesammtquantum der als gebunden bezeichneten Salicylsäure nur 180 mg betrug. Durch Wiederholung meines Versuches habe ich gefunden, dass ich mich früher jedoch keineswegs um 7 mg geirrt habe, was sehr leicht möglich gewesen wäre, dass im Gegentheil der durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure mit den Aetherdämpfen bedingte Verlust noch geringer ist, als ich angab, und Kolbe und E. v. Meyer andere Resultate erhalten mussten, weil sie nicht so wie ich arbeiteten.

Ich habe seiner Zeit, da es sich hier nur um die Beziehung zwischen Salicylsäure und Aetherdampf handelt, 0.2 g ganz trockne Salicylsäure in 500 ccm absoluten Aethers gelöst und stark kochend (natürlich in einem genügend weiten Apparat und nicht stürmisch, so dass jeder Spritzverlust ausgeschlossen war) den Aether zum Theil

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

abdestillirt, den Rest desselben verdunstet, die rückständige Salicylsäure über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht bei Zimmertemperatur getrocknet. Kolbe und E. v. Meyer verwendeten wässerigen Aether und trockneten bei ungefähr 40°.

Die Wiederholung meines „früheren" Versuchs ergab, dass von 0.2 g über Schwefelsäure vorher getrockneter Salicylsäure, die in 500 ccm absolutem Aether gelöst wurden, nach dem theilweisen Abdestilliren und Verdunsten des Aethers

0.1995 g Salicylsäure

wiedergewonnen wurden, die nach 48 Stunden lang dauerndem Stehen über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht geändert hatten, die jedoch beim nachherigen Trocknen im Luftbade bei ungefähr 40° continuirlich, der Zeit des Trocknens entsprechend, an Gewicht abnahmen.

Die in Intervallen von 12 Stunden ausgeführten Wägungen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.1957 g, 2) 0.1905 g, 3) 0.1875 g, 4) 0.1849 g,
5) 0.1788 g, 6) 0.1775 g, 7) 0.1746 g, 8) 0.1732 g.

Nach ferneren 96 Stunden 9) 0.1508 g,
- - 12 - 10) 0.1493 g.

Die Temperatur des Trockenschrankes war während der ersten Versuchstage etwas höher und schwankte zwischen 35 und 45°. Dieser Versuch zeigt, dass die Salicylsäure mit den Aetherdämpfen nur wenig flüchtig ist, dass man aber durch Trocknen bei 40° eben wegen der Tension der Salicylsäure jeden Werth erhalten kann, den man nur zu erlangen wünscht. —

Was endlich den vermeintlichen Nachweis eines Rechenfehlers anlangt, so irren Kolbe und E. v. Meyer auch in diesem Punkte. Es ist nämlich früher von den Herren durchaus nicht angegeben worden, dass sie 250 ccm Würze mit 125 ccm Aether ausgeschüttelt haben. Sie sagen vielmehr in ihrer Abhandlung nur, dass sie die Würze mit ihrem halben Volum Aether in einem Cylinder ausgeschüttelt hätten. Von der gewiss sehr wahrscheinlichen Voraussetzung ausgehend, dass die Herren sich eines graduirten Cylinders bedient hätten, habe ich bei meiner Rechnung angenommen, um das durchaus unverständliche Resultat ihres Versuches erklärlich zu machen, dass sie bei ihren Ausschüttelungen die Würze bis zur Marke 250 einfüllten, den Aether dann bis zur Marke 375 aufschichteten und bei den folgenden Ausschüttelungen, nach dem Abheben des Aethers, einfach wieder frischen Aether bis zur Marke 375 eingossen. Diesem Ideengang zufolge ist aber, wie man leicht einsehen wird, meine Rechnung richtig. Da die Rechnung so, höchst merkwürdiger Weise, zu den falschen Zahlen führt, die Kolbe und E. v. Meyer früher erhielten, die man aber nicht erhält, wenn man in der Weise aus-

schüttelt, wie die Herren neuerdings vorgeschlagen haben, so sehe ich dies noch heute als eine Thatsache an, die es sehr wahrscheinlich macht, dass sie damals so arbeiteten, wie ich vermuthete.

Durch Vorstehendes sind die sämmtlichen auf Versuche sich stützenden Angriffe der Herren widerlegt.

Was ferner die Arbeit des Hrn. A. Schultz anbelangt, die im „Giornale vinicolo italiano“ veröffentlicht und von Kolbe in dem Journal für prakt. Chemie abgedruckt wurde, so hat der genannte Herr durchaus dasselbe gefunden, was ich früher zum Theil schon feststellte, und ist er wohl nur dadurch, dass er meine Arbeit aus einem mangelhaften Referat kennt, zu der Meinung gekommen, er befinde sich mit mir im Widerspruch. Ich habe nämlich in meinem früheren Aufsatz S. 1664 besonders hervorgehoben, dass die Salicylsäure in der Bierwürze theilweise wegen der Massenwirkung gebunden sei und nur zu beweisen versucht, dass es nicht die Proteïnsubstanzen sind, welche bindend auf die Salicylsäure wirken.

---

261. G. Krämer: Ueber die quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei den immer mehr gewachsenen Ansprüchen, welche die Anilinfarbenfabriken an die Reinheit des in den Handel gelangenden Methylalkohols in ihrem eigenen Interesse zu machen gezwungen sind, hat sich die bekannte Prüfungsmethode, welche im Augenblick wohl allgemein in Anwendung ist — die sogenannte Jodmethylprobe — als nicht ausreichend erwiesen. Es hat dies wohl wesentlich darin seinen Grund, dass diese Methode zwar den Gehalt an Methylalkohol ziemlich genau anzeigt, über die in demselben noch enthaltenen Verunreinigungen aber keinen Aufschluss giebt. Wenn man also beispielsweise für irgend einen Methylalkohol des Handels 7.3 ccm Jodmethyl ermittelt hat, so drückt diese Zahl aus, dass in demselben $\frac{7.3}{7.45} . 100 = 98$ pCt. reiner Methylalkohol enthalten sind, man weiss aber nicht, wie sich die übrigen 2 pCt. zusammensetzen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ändert daran nicht viel, da der Wassergehalt dieser Methylalkohole für Farbzwecke in den seltensten Fällen 1 pCt. erreicht.

Es kommt hinzu, dass die Jodmethylprobe nicht sehr expeditiv ist und einen Apparat erfordert, der in den Händen Unerfahrener nicht immer mit wünschenswerther Genauigkeit arbeitet. Lässt man den Alkohol nicht langsam genug eintropfen oder erwärmt man zu

schnell, so werden leicht ein bis zwei Zehntel Cubikcentimeter zu wenig an Jodmethyl erhalten, ebenso drückt sich die Ausbeute daran sehr merklich herunter, wenn der zur Analyse benutzte Jodphosphor Spuren von Feuchtigkeit angezogen hat und dadurch theilweise in Jodphosphonium übergegangen ist, auch frisch erneute Gummiverbindungen können das Resultat sehr leicht um ein Zehntel fälschen, was indessen schwer ins Gewicht fällt, da 0.1 ccm einem Minus von 1.4 Methylalkohol entspricht.

Die Verbesserungen, welche die HH. Bardy und Bordet [1]) vorgeschlagen haben, laufen darauf hinaus, den schon längst im Gebrauch befindlichen Apparat mit allem Zubehör noch einmal zu beschreiben und die Mengen Jodphosphor und Jodlösung nebst Ausführung der Analyse noch einmal anzugeben, die Correkturen aber, welche die Herren an dem Endresultat vorgenommen wissen wollen, wie Löslichkeit des Jodmethyls in dem Waschwasser sind unberechtigt, wie dies Verfasser schon an einer andern Stelle [2]) auszuführen Gelegenheit gehabt hat, da diese durch die Löslichkeit des Wassers im Jodmethyl compensirt wird.

Die neben der Jodmethylprobe noch in Gebrauch stehenden allerdings mehr qualitativen Proben, den Methylalkohol für Farbzwecke auf seine Reinheit zu prüfen, sind nun noch weniger geeignet darüber einen zuverlässigen Anhalt zu geben. Was zunächst die Natronprobe anlangt, die sich darauf stützt, dass ein Methylalkohol um so reiner ist, je weniger er sich mit Natronlauge trübt, so ist dieselbe zu unempfindlich, da dieser Fall nur bei schon ziemlich unreinem, für Farbzwecke untauglichen Holzgeist eintritt.

Die Schwefelsäureprobe wiederum, welche aus der mehr oder minder starken Färbung, die ein Gemisch von 1 Volum des zu prüfenden Alkohols mit 2 Volum concentrirter Schwefelsäure annimmt, auf die Reinheit desselben schliesst, ist sehr geeignet, Täuschungen herbeizuführen. Reiner Methylalkohol, genau so wie reiner Aethylalkohol, färbt sich mit Schwefelsäure gar nicht oder nur schwach, ganz so verhält sich aber auch ein Methylalkohol dem bis zu 10 pCt. Aceton hinzugefügt sind und dieser würde doch für Farbzwecke ganz untauglich sein. Die Schwefelsäureprobe lässt also nur Beimengungen von den hochsiedenden Oelen erkennen, von denen schon Spuren genügen, um eine sehr starke Bräunung der Schwefelsäure hervorzurufen und welche ganz aus dem Methylalkohol zu entfernen, nur schwer gelingt.

Von der Permanganatprobe endlich lässt sich genau dasselbe sagen, auch sie zeigt Aceton in keiner Weise an, da Permanganat-

---

[1]) Compt. rend. 88, 188, 286; Wagner's Jahresb. 1879, 498.
[2]) Chem. Industrie 1880, 17.

lösung sich demselben gegenüber nicht anders verhält, als dem Methylalkohol.

Da man nun weiss [1]), dass gerade das Aceton die wesentlichste Verunreinigung desselben vorstellt, da es selbst in den reinsten Handelssorten noch immer nachzuweisen ist, andererseits aber den allerschlimmsten Einfluss bei dem Methylirungsprocess des Anilins ausübt, so war es von Wichtigkeit, eine Methode ausfindig zu machen, die diesen Körper quantitativ zu bestimmen geeignet ist.

Lieben [2]) hat vor zehn Jahren eine interessante Abhandlung über Jodoform gebende Substanzen veröffentlicht, in welcher, so zu sagen, alle Elemente für eine solche Methode enthalten sind. In einer Nachschrift in demselben Bande befindlich, in welcher er den Nachweis führt, dass entgegen der Behauptung Leforts reiner Methylalkohol, aus dem Oxalat dargestellt, kein Jodoform liefert, hat er sogar darauf hingewiesen, dass die Jodoformbildung recht wohl zur Prüfung der Reinheit dieses Alkohols benutzt werden kann.

Nach längeren Versuchen hat sich die gewünschte Methode in folgender einfacher Weise ausbilden lassen.

Erforderlich dazu sind an Apparaten: einige graduirte Pipetten, ein 50 ccm fassender Mischcylinder, ein tarirtes Uhrglas; an Reagentien: Doppelnormaljodlösung, Doppelnormalnatronlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natronlösung, hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols und schüttelt tüchtig um, darauf 5 ccm der Jodlösung unter erneutem Schütteln. Das sich in Flocken ausscheidende Jodoform wird endlich von 10 ccm hinzugefügten Aethers aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich klar über der alkalischen Jodnatriumlösung absetzenden Aetherschicht, die etwa 9.5 ccm beträgt, wird ein aliquoter Theil (5 ccm) mittelst einer Pipette herausgenommenen und auf dem tarirten Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme ergiebt das gewöhnlich in Form von gut ausgebildeten Krystallen hinterbliebene Jodoform, welches nunmehr leicht in Aceton umgerechnet werden kann.

1 Molekül Aceton $= 58 + 6$ Jod $= 127 \times 6$ geben 1 Jodoform $= 394$ von dem man $\frac{9.5}{5}$ auf dem Uhrglase hat. Somit hat man das gefundene Gewicht mit $\frac{58 \,.\, 9.5}{394.5} =$ nahezu 0.28 zu multipliciren um auf das in einem Cubikcentimeter des Alkohols enthaltene Aceton zu kommen. Indem man das specifische Gewicht des Alkohols einsetzt, ergiebt dann eine einfache Rechnung, wieviel Procent Aceton darin

[1]) Siehe folgenden Artikel.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 218, 377.

enthalten waren. Zur Prüfung der Schärfe der Methode verwandte ich Gemische von reinem, wasserfreien Methylalkohol aus Formiat und von reinem Aceton aus der Bisulfitverbindung, von denen 1 ccm = 0.8 g gesetzt wurde. Die Zahlen rechts geben die mittelst dieser Methode wiedergefundenen Mengen, die links die des in Anwendung gekommenen Acetons an. Die mit einem Gemisch von 1 ccm Aceton und 99 ccm Methylalkohol erhaltenen Zahlen sind bei Anwendung von:

1 ccm d. Gem. = 0.008 Aceton = 0.029 Jodoform = 0.008
1.5 - - - = 0.012 - = 0.043 - = 0.012
2 - - - = 0.016 - = 0.055 - = 0.015.

Die mit einem Gemisch von 5 ccm Aceton und 95 ccm Methylalkohol erhaltenen Zahlen:

1 ccm d. Gem. = 0.040 Aceton = 0.140 Jodoform = 0.039
1 - - - = 0.040 - = 0.135 - = 0.038.

Die mit einem Gemisch von 10 ccm Aceton und 90 ccm Methylalkohol erhaltenen Zahlen endlich:

0.3 ccm d. Gem. = 0.024 Aceton = 0.082 Jodoform = 0.023
0.4 - - - = 0.032 - = 0.110 - = 0.031
0.5 - - - = 0.040 - = 0.134 - = 0.037
0.8 - - - = 0.064 - = 0.209 - = 0.059
1.0 - - - = 0.080 - = 0.246 - = 0.069.

Nahm man abgewogene Mengen dieses Gemisches, so wurden erhalten, von:

0.310 g d. Gem. = 0.031 Aceton = 0.104 Jodoform = 0.029
0.446 - - - = 0.044 - = 0.152 - = 0.043

Aceton in wässeriger Lösung in demselben Verhältniss gab:

0.5 g d. Lös. = 0.040 Aceton = 0.131 Jodoform = 0.037.

Reines Aceton endlich:

0.094 ccm d. Gem. = 0.277 Jodoform = 0.078.

Die Ursache, weshalb für die sehr schwach acetonhaltigen Gemische leicht etwas zu hohe Zahlen gefunden wurden, ist auf den Umstand zurück zu führen, dass die ätherische Lösung Spuren von dem Jodsalz enthält, die als Jodoform mit zur Wägung kommen. Wenn man dasselbe auf dem Uhrglas vorsichtig verdampft, so hinterbleibt ein Anflug dieses Salzes, der natürlich bei der Rechnung um so mehr in's Gewicht fällt, je geringer die zu wägenden Mengen Jodoform sind.

Die zu niedrigen Zahlen andererseits bei den Versuchen, die mit mehr als 0.06 Aceton ausgeführt sind, erklären sich daraus, dass zu der völligen Ueberführung des Acetons in Jodoform ein erheblicher Ueberschuss über die der Theorie nach erforderliche Menge Jod vorhanden sein muss. 0.058 Aceton erfordern 0.762 Jod; nimmt man

nun an, dass etwa das doppelte davon noch nötbig wäre, so würden die in den angewandten 5 ccm Jodlösung enthaltenen Mengen von 1.270 Jod nicht mehr ganz genügen. Man hat bei der Prüfung von stark acetonhaltigen Alkoholen beispielsweise von Rohholzgeisten diesem Umstand Rechnung zu tragen und dementsprechend die Menge Alkohol herabzumindern.

Die mit Rohholzgeist von nach der Jodmethylprobe zuvor ermitteltem Methylalkoholgehalt vorgenommenen Acetonbestimmungen ergeben wenn man die Summe der durch die Jodmethyl- und durch die Jodoformprobe gefundenen Procente mit den nach dem Alkoholometer ermittelten vergleicht in den meisten Fällen ein kleines Minus, was indessen wohl mehr den im Uebrigen noch vorhandenen, nicht Jodoform gebenden Verunreinigungen, als der Umgenauigkeit der Methode zu danken ist. Einige Beispiele dafür mögen hier noch Platz finden.

	Tralles	Methylalkohol	Aceton	Summa
1) Rohholzgeist	60	54.5	4.4	58.9
2) -	73	66.5	3.7	70.2
3) -	80	67.5	9.1	76.6
4) -	90	76	10.4	86.4.

Die neue Methode ist in erster Linie auf die Bedürfnisse der Farbenindustrie berechnet uud dürfte für diesen Zweck ganz vortrefflich arbeiten. Eine Reihe von Versuchen mit Methylalkoholen verschiedenen Ursprungs von der Reinheit, wie sie im Augenblick für Farbzwecke geliefert werden, hat ergeben, dass ihr Gehalt von Aceton 1 pCt. nicht übersteigt und dies dürfte wohl auch als die äusserst zulässige Grenze der Verunreinigung anzusehen sein.

Man erhielt beispielsweise von

1) 1 ccm Methylalkohol = 0.009 Jodoform = 0.3 pCt. Aceton
2) 1 - - = 0.015 - = 0.5 - -
3) 1 - - = 0.020 - = 0.7 - -

1 pCt. Aceton wurde nun bei 1 ccm des zu prüfenden Alkohols 0.029 g Jodoform ergeben, und da das Auge recht wohl so kleine Mengen zu taxiren vermag, so wird man in der Praxis in den meisten Fällen die Wägung derselben ganz ersparen können.

Verfasser hat es sich nicht versagen können, diese Methode der Jodoformbildung, die in etwas von der von Lieben benutzten abweicht, mit einigen anderen Körpern zu prüfen. So giebt beispielsweise Aethylalkohol, mit den Reagentien in der oben beschriebenen Form behandelt, kein Jodoform, ebenso Essigsäure und Propylalkohol, dagegen giebt Isopropylalkohol Jodoform.

Aldehyd giebt entfernt nicht die der Theorie nach zu erwartenden Mengen, denn

0.1 in wässriger Lösung gab nur 0.028 Jodoform,
0.08 in alkohol. - - - 0.015 -

Hervorragend Jodoform bildende Körper sind die Ketone mit einer Methylgruppe. Es wurden geprüft:

Methyläthylketon,
Methylhexylketon,
Methylphenylketon,

von denen das erstere namentlich sich genau wie das Aceton verhielt. In den letzten beiden Körpern, die schwer löslich sind, müssen, um die Reaktion recht deutlich hervortreten zu lassen, nur ganz kleine Mengen jedesmal zur Verwendung kommen.

Da bei der Einwirkung von Jod auf Aceton neben Jodoform Essigsäure erhalten wird, wie dies u. A. auch Sokolowsky[1]) nachgewiesen hat, so werden voraussichtlich aus den soeben geannten Körpern

Propionsäure,
Heptylsäure und
Benzoësäure

als Spaltungsprodukte auftreten und es dürfte somit diese Reaktion ein Mittel an die Hand geben, in einfacher Weise von dem Keton zu der Säure mit einem Atom weniger Kohlenstoff zu gelangen. Ich würde mich freuen, wenn einer der jüngeren Fachgenossen diese Vermuthung auch einmal experimentell zu belegen unternähme, da meine Zeit es mir leider nicht gestattet, dieser Frage selbst nachzugehen.

Berlin, den 10. Mai 1880.

---

262. G. Krämer und M. Grodzky: Ueber den Einfluss der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die Methylirung des Anilins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.)

Unsere Arbeiten auf dem Holzgeistgebiete hatten uns schon vor Jahren[1]) den Wunsch nahe gelegt, den Einfluss, welchen ein Gehalt des Methylalkohols an Dimethylacetal auf seine Verabeitung auf Dimethylanilin ausübt, festzustellen. Da sich indessen zeigte, dass dieser Körper, obwohl ein steter Begleiter des rohen Holzgeistes, offenbar nur das Produkt der Einwirkung des darin vorkommenden Aldehyds auf den Methylalkohol im sogenannten Methylalkohol für Farbzwecke nur

---

[1]) Jahresber. 1876, 492.
[2]) Diese Berichte IX, 1931.

sehr selten nachzuweisen ist, so erschien es von Wichtigkeit dieses Studium auch gleich auf die übrigen den Methylalkohol begleitenden Substanzen auszudehnen. Die sehr zahlreichen Versuche, welche zu diesem Ende angestellt sind, hatten nicht allein im Auge die Menge und Eigenschaften des bei der Einwirkung solcher Alkohole auf das salzsaure Anilin resultirenden Basen festzustellen, sondern sollten sich auch weiterhin auf die Bestimmung der Natur des durch Oxydation aus ihnen erhaltenen Violetts ausdehnen. Leider ist dieser Theil der Arbeit an der Schwierigkeit gescheitert, eine geeignete, sich im Rahmen unserer Versuche haltende Methode ausfindig zu machen, um die Ausbeute an Farbstoff quantitativ fest zu stellen. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken nur ganz allgemein auf die dabei beobachteten Thatsachen hinzudeuten und würden überhaupt von der Veröffentlichung des Vorstehenden abgesehen haben, da es voraussichtlich dem Theoretiker nichts Interessantes und dem Praktiker nichts Neues bietet, wenn nicht die vorstehende Mittheilung über die analytische Bestimmung des Acetons es wünschenswerth gemacht hätte über die Wirksamkeit dieses Körpers einige zahlenmässige Anhaltepunkte zu geben.

Die Methylirung des Anilins geschah in zugeschmolzenen Glasröhren, welche gewöhnlich mit 50 g [1]) salzsaurem Anilin und entsprechenden Mengen Methylalkohol resp. Gemischen von diesem und den zu untersuchenden Substanzen beschickt und in einem Luftbade 10 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Wir betrachteten die Methylirung als vollendet, wenn eine herausgenommene Probe mit Chlorkalklösung keine Anilinreaktion mehr gab. Wurde das salzsaure Anilin zur Hälfte durch entsprechende Mengen freien Anilins ersetzt, wie dies wohl meistens in der Praxis geschieht oder ging man in dem Verhältniss des zugesetzten Methylalkohols bis auf die Theorie herunter, so genügte eine Digestion von 10 Stunden nicht mehr, sondern es musste länger oder höher erhitzt werden. Die grössere Leichtigkeit mit der wir unser Luftbad auf die niedrigere Temperatur von 180° constant erhalten konnten ist Anlass gewesen, dass die überwiegende Mehrzahl der Versuche ausschliesslich mit salzsaurem Anilin und Methylalkohol in dem Verhältniss von 50 g zu 30 ccm entsprechend 5 pCt. über die Theorie ausgeführt sind.

Zur quantitativen Ermittelung der Basen wurde der Röhreninhalt in eine kupferne, etwa 1 l fassende Blase gespült, die nöthige Menge Bariumhydrat hinzugefügt und nunmehr die freie Base mittelst Wasserdampf abgeblasen. Der Kühler mündet in eine graduirte, zur Hälfte mit Kochsalzlösung gefüllte Bürette. Durch einmaliges Umkehren

---

[1]) Eine Reihe mit 64 g salzs. Anilin ausgeführter Versuche ist der Uebersichtlichkeit halber auf 50 g umgerechnet.

derselben nach beendetem Versuch wird alles an den Wänden hängende Wasser von der Kochsalzlösung aufgenommen, und die auf derselben schwimmende Base kann ziemlich genau bis auf zehntel Kubikcentimeter direkt abgelesen werden.

Zur Bestimmung des sich bei dem Methylirungsprocess constant bildenden Chlorids von Trimethylphenylammonium wurde der wässrige Blasenrückstand durch Kohlensäure vom etwa überschüssigem Bariumhydrat befreit, filtrirt und dann im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der mit absolutem Alkohol erhaltene Auszug wurde in ein tarirtes Schälchen gebracht, von Neuem verdampft und gewogen. Das so erhaltene Chlorid ist nicht rein, hält namentlich noch Wasser zurück. Da es sich indessen nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so haben wir eine weitere Reinigung, welche ohne Verluste nicht abgegangen sein würde, nicht versucht.

50 g Anilinchlorhydrat gaben nun:

	Absol. Methylalkohol aus Methylformiat	Dimethylanilin	Chlorid der Ammon.-base
1)	31.5 ccm	42.2 ccm	7.8 g
2)	33 -	42.0 -	8.4 -,

ein Zusatz von 6.3 ccm Wasser änderte an der Ausbeute nichts, denn man erhielt

3) 42.2 ccm 11.

Die bei vorstehenden Versuchen erhaltene Base enthielt immer gewisse Mengen Monomethylanilin, wie durch Essigsäureanhydrid leicht nachzuweisen war, welches indessen quantitativ nicht bestimmt wurde. Das spec. Gew. wurde bei 15° C. zu 0.963 gefunden, der Siedepunkt blieb fast constant zwischen 190—192°, so dass nur bei dem letzt übergehenden Kubikcentimeter ein Steigen des Thermometers bis auf 194° wahrzunehmen war.

Von Methylalkoholen für Farbzwecke, wie sie in den Handel gelangen, gewöhnlich 7.3 Jodmethyl liefernd, wurden erhalten:

4)	32 ccm	41.6	—
5)	33 -	40.6	—
6)	34.5 -	40.0	9.7.

Um den Einfluss zu prüfen, welchen ein grösseres Verhältniss von Methylalkohol zu Anilin bei der Methylirung auf die Ausbeute an Dimethylanilin hat, wurden noch folgende Versuche mit Methylalkohol des Handels angestellt:

7)	33.2 ccm	40.4	8.4
8)	37.6 -	35.8	10.6
9)	40.7 -	32.7	18.2.

Wie vorauszusehen war, wurde das Minus an freier Base durch das Plus an Ammoniumbase zum grösseren Theil ausgeglichen, jedoch ergab sich bei den Versuchen, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil

von Methylalkohol in Form von Methyläther für die Methylirung verloren geht, denn in all den bei diesen Versuchen beschickten Röhren war ein sehr namhafter Druck wahrzunehmen und der Methyläther entwich beim Oeffnen unter starkem Aufschäumen des Röhreninhalts.

Die zahlreichen, mit verschiedenen Methylalkoholen noch angestellten Versuche, welche wir nicht im Einzelnen anführen wollen, ergaben übereinstimmend, dass die Schwankungen in der Ausbeute an Base bei Anwendung derselben Menge Methylalkohol und von derselben Reinheit 2—3 pCt. nicht überschritten; ebenso ging der Siedepunkt aller dieser Produkte über 195° nicht hinaus. Unreinere Alkohole gaben entsprechend geringere Ausbeute an Base von höher gehendem Siedepunkt, auch zeigte sich in den damit beschickten Röhren ein höherer Druck. Ein Zusatz von essigsaurem Methyl wirkt zwar entsprechend seinem Gehalt an Methylalkohol, jedoch mussten die damit beschickten Röhren länger erhitzt werden, wenn die Methylirung zu Ende geführt sein sollte.

		Abs. Methylalkohol	Base	Ammonverbdg.
10)	7 ccm des Acetats	30 ccm	39.8	—
11)	3.3 - - -	33 -	38.4	11.9.

Das resultirende Methylanilin war dem Siedepunkt nach so rein wie das in den Versuchen 1—3 erhaltene. Ein Zusatz von Dimethylacetal zu 33 ccm abs. Methylalkohol und 50 g Anilinchlorhydrat gab bei Anwendung von:

		Base	
12)	0.35 ccm Dimethylacetal	39.9 ccm	—
13)	0.30 - -	35.6 -	11.5,

ein Zusatz von Aceton zu demselben Gemisch bei Anwendung von

			Base	Ammonverbdg.
14)	0.35 ccm Aceton		40.1 ccm	—
15)	1.65 - -		37.5 -	6.6
16)	3.30 - -		34.2 -	5.8
17)	3.1 - -	+ 6.3 ccm Wasser	33.7 -	6.4.

Ein Zusatz endlich von

18)	3.3 -	Allylalkohol	37.5 -	9.5.

Der Siedepunkt der in vorstehenden Versuchen erhaltenen Basen stieg bei den etwa 1 pCt. betragenden Zusätzen auf 195°, sie verhielten sich also etwa wie die aus käuflichem reinen Methylalkohol erhaltenen Produkte, während er bei den 5 und 10 pCt. betragenden Zusätzen auf 200° und darüber stieg. Die bei diesen Versuchen erhaltene Ammoniumverbindung färbte sich sehr stark blau und zeigte Neigung zum Verharzen.

Diesen Versuchen sind dann noch eine Reihe anderer angeschlossen, welche das Verhalten der höheren Homologen des Methylalkohols salzsaurem Anilin gegenüber unter Druck prüfen sollten, von denen wir nur anführen wollen, dass Aethylalkohol sich genau so wie Methylalkohol verhielt und beispielsweise ein Gemisch von 4.8 ccm Aethylalkohol und 30 ccm Methylalkohol dieselbe Ausbeute 42.1 ccm wie reiner Methylalkohol lieferte. Während die Versuche mit Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Amylalkohol daran scheiterten, dass ein beträchtlicher Theil derselben durch Abspaltung von Wasser in Olefine umgewandelt wurde wie dies wohl vorauszusehen war. Im Ganzen ergiebt sich aus unseren Versuchen die den Praktikern schon längst bekannte Thatsache, dass das Aceton in dem Methylalkohol der am meisten störende Bestandtheil bei der Methylirung ist; denn nicht allein, dass die Ausbeute an flüchtigen Basen ganz erheblich zurückgeht in dem Maasse als der Acetongehalt des in Anwendung genommenen Methylalkohols wächst, und dass dieser Verlust keineswegs durch eine Mehrausbeute an Ammoniumverbindung seine Deckung findet, wie dies bei den Versuchen 7—9 nachgewiesen ist, nein auch die resultirende Base selbst zeigt Eigenschaften, welche sie bei der weiteren Verarbeitung auf Violett unbrauchbar machen. Wir haben, wie gesagt, alle die aus vorstehend beschriebenen Versuchen erhaltenen Basen nach dem bekannten Verfahren mit Kupferchlorid oxydirt und vermochten gewöhnlich schon aus der Farbennüance des erhaltenen Violetts den Reinheitsgrad der in Anwendung gekommenen Alkohole zu erkennen. Die Oxydation einer bei 220—230° übergehenden, aus reinem Aceton erhaltenen Base gab gar kein Violett, sondern eine grünschwarze Oxydationsmasse, welche sich nur wenig mit gleicher Farbe in saurem Wasser auflöste, so dass also offenbar dem Anilinschwarz nahestehende Substanzen gebildet waren. Es giebt nun das Aceton ausser den flüchtigen Basen, deren eine, welche zu der eben erwähnten Oxydation benutzt worden war, wir nach den aus Quecksilber- und Platinverbindungen erhaltenen Zahlen mit der Formel $(CH_3)_2C{=}NC_6H_5$ in Einklang zu bringen vermochten, deren Entstehung also der Einwirkung von 1 Molekül Aceton auf 1 Molekül Anilin unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zuzuschreiben wäre, jedenfalls noch eine ganze Reihe fester Basen, deren Zusammensetzung den von Heintz beschriebenen Acetonaminbasen an die Seite zu setzen sein wird. Dies ist auch der Grund, weshalb in den Versuchen 14—17 ein so erhebliches Minus an der Ammoniumverbindung gefunden wurde, da die festen Basen bei dem kohlensauren Baryt verblieben. Wenn man nun bedenkt, dass 1 Molekül Aceton mindestens 1 Molekül Anilin fixirt, so wird man verstehen, wie schädlich die Verwendung von unreinem Methylalkohol ist und wie berechtigt die

Anilinfarbenfabriken sind, an die Reinheit dieser heute für Farbzwecke ganz unentbehrlichen Substanz immer strengere Anforderungen zu stellen.

Berlin, den 10. Mai 1880.

---

263. Victor Meyer: Mittheilung über das Jod.

(Eingegangen am 14. Mai 1880.)

Indem ich mir vorbehalte, die Kritik meiner Versuche über das Jod, welche die HH. Crafts und Fr. Meier in ihrer höchst interessanten Arbeit „über die Dampfdichte des Jods“ gegeben haben, in der nächsten Nummer dieser Berichte eingehend zu besprechen, erlaube ich mir schon heute, die folgende Beobachtung kurz mitzutheilen:

Durch eine Modifikation des Erhitzungsverfahrens ist es mir gelungen, das mir bisher für Dampfdichtebestimmungen erreichbare Temperaturmaximum um ein Erhebliches zu überschreiten. Bei dem mir jetzt für die Erwärmung der Gefässe zugänglichen Hitzegrade hat nun das Jod nicht mehr die Dampfdichte $\frac{2}{3}J_2$, sondern dieselbe stimmt sehr nahe mit dem für J_1 berechneten Werthe überein. Dass Erhitzungsart und Versuchsverfahren scharfe Resultate zu geben geeignet sind, wurde zunächst durch eine, genau unter den Bedingungen der weiter unten folgenden Versuche, ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte des Quecksilbers constatirt, welche ergab:

$S = 0.0861 \quad t = 15.3 \quad B = 716.9 \quad V = 10.8.$

Gefunden	Berechnet für Hg_1
7.03	6.91.

Die mit Jod ausgeführten Bestimmungen lieferten folgende Ergebnisse:

I.	$S = 0.0642$	$t = 16^0$	$B = 718.2$	$V = 12.5$
II.	$S = 0.0639$	$t = 15^0$	$B = 717.0$	$V = 12.35$
III.	$S = 0{,}0600$	$t = 21^0$	$B = 722.5$	$V = 11.8.$

Gefunden		
I.	II.	III.
4.53	4.55	4.57.

Die berechneten Werthe sind für $\begin{cases} J_2 = 8.79 \\ \frac{2}{3}J_2 = 5.83. \\ J_1 = 4.39 \end{cases}$

Durch Dampfdichtebestimmungen bei noch weiter gesteigerter Temperatur wird sich nun die Frage prüfen lassen, ob, wie die Ansicht des Hrn. Crafts es verlangt, mit dem Werth J_1 (4.39) das überhaupt mögliche Dichteminimum erreicht ist, oder ob, wie die von

mir ausgesprochene Chlorogen-Hypothese [1]) voraussetzt, das Endziel der Dissociation erst durch den Werth $\frac{1}{2}J_2$ (2.93) bezeichnet wird. Die hierzu erforderlichen Temperaturen denke ich mittelst des kürzlich von Deville und Troost [2]) beschriebenen Theerölofens, welcher Porzellan zu schmelzen erlaubt, zu erreichen, während ich als Material für die Gefässe hoffe, falls das Porzellan sich nicht sehr anwendbar erweisen sollte, Graphit verwenden zu können. —

Ich möchte diese Notiz nicht schliessen, ohne ausdrücklich hervorzuheben, dass das Verdienst, das von mir zuvor erreichte Dissociationsmaximum von $\frac{2}{3}J_2$ zuerst entschieden überschritten zu haben, unzweifelhaft Hrn. Crafts gebührt.

---

264. Oscar Doebner: Ueber aromatische Amidoketone.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXX.]

Wie ich früher gezeigt habe, gelingt es ohne Schwierigkeit, in den aromatischen Kern von Phenolen die Benzoylgruppe einzuführen, wenn man zunächst den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch die Benzoylgruppe substituirt, und den so erhaltenen Benzoësäureäther des Phenols weiter mit Benzoylchlorid unter Mitwirkung von Chlorzink behandelt. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wird sodann aus dem entstandenen Benzoyläther nur die in der Hydroxylgruppe befindliche Benzoylgruppe abgespalten und das Oxyketon in Freiheit gesetzt.

Der Gedanke lag nicht ferne, dass man nach demselben Princip der Reaktion auch dem Kern aromatischer Amine Säureradicale werde einverleiben können. Dass in den Kern des Dimethylanilins durch Einwirkung von Säurechloriden Säureradicale sich einfügen lassen, haben mehrere Forscher [3]) nachgewiesen. Aus den hierbei erhaltenen tertiären Amidoketonen hat man indess die primären Amidoketone noch nicht dargestellt, weil die Abspaltung der Methylgruppen mittelst Chlorwasserstoffsäure resp. Jodwasserstoffsäure nur schwierig und unter tieferer Zersetzung des Moleküls erfolgt. Die Erfahrung, dass Säureradicale aus dem Ammoniakrest aromatischer Amine weit leichter als Alkoholradicale, und zwar mittelst alkoholischen Kalis eliminirt werden, berechtigte zu der Voraussetzung, dass die Synthese der primären Amidoketone auf dem zum Aufbau der Oxyketone eingeschlagenen Weg, d. h. ausgehend von Säureaniliden ausgeführt werden

---

[1]) Chem. Centralblatt 1879, 577.
[2]) Compt. rend. 1880, Bd. 90, p. 728.
[3]) W. Michler, diese Berichte IX, 400, 716, 1899; X, 2081; O. Fischer, ibid. IX, 1758; X, 954.

könne. Die von mir bereits im vergangenen Semester ausgeführten Versuche haben dieser Erwartung entsprochen.

Bei der Einwirkung organischer Säuren oder Säurechloride auf das Anilin und seine Homologen wird bekanntlich meist nur ein Wasserstoffatom des Ammoniakrestes durch das Säureradical vertreten. Zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes, der Einführung von Säureradicalen in den aromatischen Kern erschien es indessen erforderlich, von einem Säureanilid auszugehen, in welchem beide Wasserstoffatome des Ammoniakrestes substituirt und also der weiteren Einwirkung des Säurechlorids entzogen sind. Diese Bedingung ist erfüllt bei dem Anilid der Phtalsäure, dem von Laurent und Gerhardt[1]) entdeckten Phtalanil $C_6H_5N:(CO)_2:C_6H_4$, welches zudem durch die Einfachheit seiner Darstellung sich als ganz besonders zu dem vorliegenden Zweck geeignet empfahl. Ich untersuchte zunächst die Wechselwirkung des Benzoylchlorids mit Phtalanil.

Benzoylchlorid und Phtalanil.

Das Phtalanil (Schmelzp. 205°) wurde durch Destilliren eines Gemisches von einem Molekül Phtalsäureanhydrid und einem Molekül Anilin dargestellt. Das Phtalanil bildet sich hierbei in theoretischer Menge und kann sofort zum Versuch verwendet werden.

1 Molekül Phtalanil und 1 Molekül Benzoylchlorid wurden in einem mit Luftkühler versehenen Kolben vermischt. Beide Substanzen wirken an sich auch beim Erhitzen nicht auf einander ein. Dagegen beginnt sofort die Entwickelung von Salzsäure bei Zusatz einer Messerspitze von Chlorzink. Das Gemisch wurde unter bisweilen erneutem Zusatz von Chlorzink einer Temperatur von 180° C. bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwickelung ausgesetzt. Bei Anwendung von 30 g Phtalanil war die Reaktion nach 5—6 Stunden beendigt. Das krystallinische Produkt wurde direkt aus Eisessig umkrystallisirt. Sehr leicht erhielt ich durch mehrmaliges Krystallisiren einen Körper in fast theoretischer Menge in grossen, farblosen Nadeln, dessen Analyse ergab, dass er ein benzoylirtes Phtalanil von der Zusammensetzung $C_{21}H_{13}NO_3$ ist.

	Berechnet		Gefunden
C_{23}	252	77.06	77.37
H_{13}	13	3.97	4.41
N	14	4.28	—
O_3	48	14.69	—
	327	100.00.	

Die Substanz verhält sich vollkommen neutral; weder Säuren noch Alkalien wirken in der Kälte auf sie ein. Sie ist unlöslich in Wasser,

[1]) Laurent und Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 33.

schwer löslich in Alkohol, aus welchem sie in Blättchen krystallisirt, schwer löslich auch in Aether. Reichlich löst sie sich in heissem Eisessig und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grossen, farblosen Nadeln, die constant bei 183° C. schmelzen.

Die Frage, ob in diesem Körper die Benzoylgruppe in dem Anilinrest oder in dem Phtalsäurerest des Phtalanils sich befindet, wird begreiflicher Weise durch die Analyse nicht entschieden, wohl aber auf das bestimmteste durch das Ergebniss seiner Zerlegung mittelst alkoholischen Kalis. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird die Substanz nämlich glatt gespalten in Phtalsäure und ein im Kerne benzoylirtes Anilin $C_6H_5CO.C_6H_4NH_2$, welches als Amidobenzophenon oder zweckmässiger als Benzoanilin bezeichnet werden kann. Diese Spaltung lässt demnach keinen Zweifel darüber, dass bei der Wechselwirkung des Phtalanils mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink die Benzoylgruppe in den Anilinrest des Phtalanils eingetreten ist nach der Gleichung:

$$C_6H_5N:(CO)_2:C_6H_4 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5CO.C_6H_4N:(CO)_2:C_6H_4.$$

Benzoanilin $C_6H_5CO.C_6H_4NH_2$.

Die vorher beschriebene Phtalsäureverbindung wurde am aufsteigenden Kühler einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols schied sich beim Erkalten eine krystallinische Base ab, die zur Trennung vom phtalsauren Kalium abfiltrirt wurde. Aether entzog dem Filtrat noch eine geringe weitere Menge derselben. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in farblosen, glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 124° C. liegt. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen.

	Berechnet f. $C_{13}H_{11}NO$		Gefunden
C_{13}	156	79.19	79.20
H_{11}	11	5.58	5.98
N	14	7.11	7.25
O	16	8.12	—
	197	100.00.	

Das Benzoanilin ist schwer löslich in kaltem, weit leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Es besitzt deutlich basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure löst es sich auf, Alkalien, auch Ammoniak fällen es wieder aus der Lösung. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in grossen Krystallen, das weit schwerer lösliche, schwefelsaure Salz in Nadeln. Das Platinsalz krystallisirt in gelben Nadeln.

Das Benzoanilin ist in seiner doppelten Eigenschaft als Keton und Amin zu mannigfachen Umwandlungen fähig, deren Untersuchung noch

im Gange ist. Es ist gleichzeitig der Repräsentant einer ganzen Körpergruppe, von welcher bis jetzt nur vereinzelte Glieder durch Nitriren und Amidiren von Ketonen dargestellt wurden. Die beschriebene Reaktion, welche sehr gute Ausbeute giebt, gestattet den direkten Aufbau dieser Amidoketone aus den Aminen. Bereits sind die Phtalsäureverbindungen der Toluidine der Einwirkung des Benzoylchlorids unterworfen und auch andere Amine und Säurechloride werden sich voraussichtlich zu diesen Synthesen verwenden lassen.

265. Alexander Müller: Die Werthschätzung des Dachkupfers.

(Eingegangen am 5. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor zwei Jahren wurden mir 7 Proben von verschiedenartigem Dachkupfer zur Begutachtung vorgelegt. Abgesehen davon, dass weder viel Material noch ausreichende Zeit zur Verfügung stand, war von der chemischen Analyse allein eine vollbefriedigende Lösung der Frage nicht zu erwarten. Trotz äusserlich verschiedenen Aussehens von reinem Kupferroth bis zu Gelbroth und trotz verschiedener Härte und Biegbarkeit war die Beimischung anderer Metalle so gering, dass die Absicht einer Legierung höchst unwahrscheinlich war. Zink wurde weder auf trocknem, noch nassem Wege gefunden, ebenso wenig Blei und Wismuth, von Silber (ausser in einer Probe), Eisen, Thonerde, Kalk, Nickel (nur in einer Probe) geringe Spur, wie auch in Salpetersäure nur $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ pCt. ungelöst blieb (Schlacke mit Spur von Zinnoxyd). Auf den Sauerstoffgehalt wurde die Analyse nicht ausgedehnt, da er auch nur gering sein konnte und etwaige Differenzen keinen Anhalt zur Werthschätzung gegeben hätten.

Bei dieser Sachlage wurde versucht, die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kupferproben gegen corrodirende Agentien festzustellen und zwar im Vergleich mit einer bewährten Dachkupfersorte aus Grünthal in Sachsen, welche ich der Gefälligkeit des Prof. C. Winkler zu verdanken hatte. Die Dauerhaftigkeit von Dachkupfer hängt doch im Wesentlichen von seiner Widerstandsfähigkeit gegen die chemisch corrodirenden Atmosphärilien ab.

Ausserdem wurde eine Probe von Dachkupfer und Phosphorbronce aus der Heckmann'schen Fabrik in Berlin und von entsprechend dickem Messingblech in den Versuch gezogen.

Das Gewicht hielt sich zwischen 0.4 und 0.5 g pro Quadratcentimeter. Die Metallbleche wurden in gleich grosse Rechtecke von circa 4 qcm geschnitten, auf der Schmalseite gelocht und an Glas frei nebeneinander, doch ohne gegenseitige Berührung aufgehängt, anfänglich, indem man sie an einem dünnen, ringförmig gebogenen Glasstab

aufreibte, später, indem jedes einzelne Blechstück seinen eigenen S-förmig gebogenen Glashaken erhielt.

Die Corrosion wurde theils durch Aufhängen der Bleche in einem geräumigen Becher über rauchender Salzsäure angestrebt, theils durch abwechselndes Eintauchen in Salzsäure von 15—20 pCt. und Aufhängen in der Luft, theils durch Einhängen in Salpetersäure von ungefähr 10 pCt. (nach N_2O_3 gerechnet) bei circa 20° C.

Bei der Chlorirung färbten sich einige Sorten ganz schwarz durch einen russigen Ueberzug, andere weniger und blieben einige ziemlich roth; eine gleichmässige Einwirkung schien aber wegen verschiedener Tropfenbildung oder wegen Krystallisation von Chlorür nicht wohl erreichbar und bevorzugte man die Oxydation durch Salpetersäure unter sehr schwacher Gasentwicklung. Aber auch hierbei liessen sich keine charakteristischen und constanten Unterschiede in dem Gewichtsverlust der verschiedenen Kupfersorten pro Zeit- und Flächeneinheit beobachten, 1 bis 2 mg pro Stunde und Quadratcentimeter. Das Messing löst sich wider Erwarten etwas weniger schnell, doch nicht erheblich; noch träger löst sich die Phosphorbronce, indem sie sich mit weissen Flocken von (phosphatigem) Zinnoxyd bedeckte.

In dieser Weise, d. h. nach dem Gewichtsverlust durch Auflösung während gleicher Zeiträume und pro Flächeneinheit war also ein entscheidendes Urtheil ebenso wenig zu gewinnen, wie nach der chemischen Analyse — anders bei mikroskopischer Betrachtung der corrodirten Oberflächen!

Die verschiedenen Metallplättchen wurden nach der Aetzung mittelst einer weichen Bürste unter Wasser von dem schwarzen, bezw. weissen Beschlag, der nur locker auflag, befreit und zeigten bei 40- bis 80facher Linearvergrösserung sehr charakteristische Veränderungen.

Das Messing erschien aufgelöst in ein Aggregat von einzelnen Krystallen, die wie aneinander gekittete Krystalle von Sudsalz aussahen. Die Kupfersorten, welche in der Salzsäurebeize sich roth gehalten, liessen ebenfalls eine merkbare Molekulardifferenzirung erkennen, doch nicht grobkrystallinisch, wie das Messing, sondern amorph, theils bimsteinartig gestrickt, theils kuglich-warzig in Streifen und Schollen aus einer dichten, homogenen Grundmasse sich heraushebend mit zahlreichen Schlackenkörnchen.

Die schwarz angelaufenen Bleche, darunter das Grünthaler und das Hekmann'sche Kupfer, waren durch das Aetzen zwar gerauht worden, aber mehr oder weniger gleichmässig angegriffen und zwei davon fast frei von auffälligen Erosionen.

Die Phosphorbronce war auch gleichmässig angeätzt, hatte aber ein mikrokrystallinisches Aussehen.

Hier haben wir also deutliche Unterschiede in dem Verhalten der geprüften Bleche, und Unterschiede, welche bedeutungsvoll für die Werthschätzung als Bedachungsmaterial erscheinen. Ein Dach ist in der Regel nicht der mechanichen Abnutzung ausgesetzt, sondern der chemischen Corrosion durch die Atmosphärilien, und dasjenige Material wird das beste sein, welches am längsten Schutz vor eindringenden Nässe gewährt. Es leuchtet nun sofort ein, dass bei ziemlich gleicher quantitativer Corrosion dasjenige Dachblech, welches in der ganzen Fläche gleichmässig corrodirt wird, demjenigen vorzuziehen ist, welches an einzelnen Punkten schnell nach der Tiefe angefressen wird, wie es besonders beim Messing und danach bei den (in Salzsäure) rothbleibenden Kupferblechen beobachtet wurde; denn sobald nur ein Hundertstel der Fläche durchgefressen ist, ist das Dach schadhaft, wie gut auch die übrigen 99 Theile widerstanden haben mögen.

Andere Rücksichten, als bei Bedachung von Gebäuden, sind beim Beschlag von Holzschiffen zu nehmen, letzterer hat vornehmlich die Schiffsfläche gegen Ansatz von Conchilien und gegen die Angriffe der Bohrmuschel zu schützen. Beide Zwecke werden noch erreicht, wenn der Metallbeschlag schon feinporig durchlöchert ist, und hat das Messing vor Kupfer den Vorzug der grösseren Billigkeit, wie der grösseren chemischen Widerstandsfähigkeit.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber Diffusion von Salzen in wässeriger Lösung von J. H. Long (*Ann. Phys. Chem. 1880, 613*). Zu den Versuchen wurde ein Apparat construirt, der eine Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit zu jeder Zeit möglich machte und die Diffusion in einer Flüssigkeit von gleichbleibender Concentration stattfinden liess. Das Wasser tropft aus einer Mariotte'schen Flasche in eine viermal gebogene Röhre. Die dritte Biegung, welche in das mit der Salzlösung gefüllte Becherglas taucht, öffnet sich nach unten in eine kurze, angeschmolzene Röhre. An dieser Stelle findet die Diffusion statt. Färbt man das Wasser schwach mit Indigo, so sieht man über dieser Röhre die scharf abgegrenzte Berührungsfläche, die um so höher liegt, je concentrirter die Salzlösung ist. Dies erklärt, warum die Geschwindigkeit der Diffusion rascher zunimmt, als die Concentration steigt, da

bei hochstehender Berührungsfläche wahrscheinlich auch eine mechanische Ueberführung von Salztheilchen stattfindet; bei verdünnten Lösungen schwindet die scharfe Abgrenzung allmählich. Die Concentration wie die Strömungsgeschwindigkeit müssen zwischen ziemlich engen Grenzen gehalten werden. Verwendet wurden normale, 2fach normale, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ normale Lösungen; die Geschwindigkeit betrug 40 ccm in der Stunde, die Temperatur 14—16°. Die Versuche wurden erst vom dritten Tage an registrirt, da erst nach mindestens 24 Stunden eine constante, wirkliche Diffusion eintrat und mechanische Ueberführung von Salztheilchen aufhörte. Die Versuchsdauer betrug gewöhnlich mehrere Tage. Die Chloride, Bromide, Jodide wurden mittelst $\frac{1}{10}$ Silberlösung titrimetrisch bestimmt, die Nitrate nach der Marx'schen Methode mit Indigolösung, die Sulfate mittelst Chlorbarium gewichtsanalytisch. Mit den erhaltenen Zahlen stimmen die Graham's, nach den vorliegenden Versuchsbedingungen umgerechnet, für die Chloride, Bromide, Jodide und einige Nitrate überein; für die meisten Nitrate und die Sulfate fand Graham niedrigere Werthe, da die von ihm gewählte Versuchsdauer eine längere war. Durch Division der gefundenen Werthe durch die Molekulargewichte wurden folgende Zahlen erhalten:

K Cl	803	$Ca Cl_2$	429	K J	823	$Sr N_2 O_6$	552
$NH_4 Cl$	689	$Mg Cl_2$	392	Na J	672	$(NH_4)_2 SO_4$	724
Na Cl	600	$Ca Cl_2$	306	$NH_4 NO_3$	680	$Na_2 SO_4$	678
Li Cl	541	$Ni Cl_2$	304	$K NO_3$	607	$Mg SO_4$	348
K Cy	767	K Br	811	$Na NO_3$	524	$Zn SO_4$	332
$Ba Cl_2$	450	$NH_4 Br$	629	$Li NO_3$	512	$Cu SO_4$	316
$Sr Cl_2$	432	Na Br	509	$Ba (NO_3)_2$	656	$Mn SO_4$	298.

Sowohl innerhalb dieser Tabelle selbst, als auch bei einer Vergleichung der Diffusion mit andern physikalalischen Vorgängen lassen sich bestimmte Beziehungen erkennen. Die Chloride der Alkalien z. B. stehen in derselben Reihenfolge in Bezug auf ihre Molekularvolumina, Diffusionsgeschwindigkeiten, Leitungsvermögen und Wärmeabsorption, ähnlich die Bromide und Jodide. Die Halogensalze des Kaliums zeigen gleiches Verhalten bei der Diffusion und der elektrischen Leitung. Bei den Chloriden der Bariumgruppe ist die Reihenfolge in Bezug auf Diffussion und Leitungsvermögen dieselbe; auch bei einigen Sulfaten, wie des Zinks, Magnesiums, Kupfers. Schwefels. Natron und schwefels. Ammoniak besitzen etwa doppelt so grosses Leitungs- und Diffusionsvermögen, als die andern Sulfate. Dass Diffusionsgeschwindigkeit und Leitungsvermögen mit der Temperatur zunehmen, dass (nach Graham) mit steigender Concentration die Diffusion und das Leitungsver-

mögen abnimmt, bietet weitere Analogien zwischen den genannten Vorgängen. In dem einen Falle ist die Anzahl der Molekeln, in dem andern die durch dieselben fortgepflanzte Bewegung, das in Betracht kommende Moment, dass sie gewisse Beziehungen zeigen, ist daher keineswegs auffallend. Schotten.

Ueber die Dampfdichte des Jods bei hohen Temperaturen von J. M. Crafts und F. Meyer (*Compt. rend. 90, 690—692*). Ist von den Verfassern selbst mitgetheilt (*Berichte XIII, 561*).

Ueber das Verhältniss der Molekulargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande von T. E. Thorpe, Fortsetzung (*Chem. soc. 1880, I, 189*), lässt sich im Auszug nicht wiedergeben. Schotten.

Notizen über Löslichkeit von D. B. Dott (*Chem. News 180, 165*). Lösung besteht darin, dass die Moleküle einer Flüssigkeit in die molekularen Zwischenräume einer andern Flüssigkeit eindringen. Feste und gasförmige Körper müssen vor der Lösung durch den Contact mit der Flüssigkeit in den flüssigen Zustand übergehen; eine gesättigte Lösung hat die Fähigkeit verloren, andere Körper zu verflüssigen. Der Grund, dass amorphe, wasserfreie Substanzen so viel leichter löslich sein können als dieselben Substanzen im krystallinischen wasserhaltigen Zustand, liegt nicht in der Abwesenheit oder Anwesenheit des Wassers; vielmehr suchen im amorphen Zustande die beigemengten, nicht krystallisationsfähigen Colloidkörper andere Körper in demselben Zustande zurückzuhalten und verzögern so die Krystallisation. Bei Löslichkeitsbestimmungen ist daher die Methode der Digestion der des Abkühlens warmer Lösungen vorzuziehen. — Mit der Theorie eines zweifachen, flüssigen Zustandes stimmt die Thatsache überein, dass häufig dieselben Salzlösungen, wenn sie auf verschiedene Weise dargestellt werden, eine verschiedene Geschwindigkeit der Dialyse zeigen. Schotten.

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd und auf metallisches Silber von Berthelot (*Compt. rend. 90, 572—577*). Bekanntlich sollen Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd in der Weise auf einander wirken, dass metallisches Silber und Wasser entstehen und wird dieser Process auf Contactwirkung beruhend angenommen. Hr. Berthelot hat dagegen gefunden, dass auf Zusatz von Silberoxyd zu einer Wasserstoffsuperoxydlösung nur so viel Sauerstoff sich entwickelt, als dem Wasserstoffsuperoxyd allein entspricht und dass, gleichgiltig wie gross die Menge des zugesetzten Silberoxyds war, stets die Gesammtmenge des Wasserstoffsuperoxyds zu Wasser zersetzt wird. Andererseits bildet sich metallisches Silber, jedoch, selbst wenn die Quantität des Silberoxyds geringer war, als dem H_2O_2 entspricht, immer nur zum Theil und zwar genau $\frac{1}{3}$ der dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechenden Silbermenge. Kocht man das Gemenge

von Silber und Silberoxyden mit verdünnten Säuren, am besten Schwefelsäure, so entwickelt sich jetzt die dem entstandenen Silbermetall äquivalente Sauerstoffmenge und es lösen sich die Silberoxyde auf. Hr. Berthelot betrachtet daher die Zersetzung des Silberoxyds nach folgender Gleichung vor sich gehend:

$$3\,Ag_2O = Ag_2 + Ag_4O_3.$$

Dieses Silbersuperoxyd (nach Berthelot, welcher sich der Aequivalentgewichte bedient, Silbersesquioxyd) sieht man in der That als schwarze Flocken, wahrscheinlich als Hydrat, neben dem braunen Silberoxyd und neben den grauen Körnchen metallischen Silbers. Es zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen, namentlich mit Säuren, in Silberoxyd und Sauerstoff, ebenso beim Trocknen, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dasselbe Superoxyd entsteht nach Berthelot wahrscheinlich bei der Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber. — Dass schon eine kleine Menge Silberoxyd grosse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, erklärt Berthelot dadurch, dass sich zunächst eine Verbindung von Silbersuperoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd bildet, dass diese sich zu Silbersuperoxydhydrat zersetzt, um nun von neuem die Wasserstoffsuperoxydverbindung zu liefern u. s. w.

$$3\,H_2O_2 + 3\,Ag_2O = Ag_4O_3 . 3\,H_2O_2 + Ag_2$$
$$Ag_4O_3 . 3\,H_2O_2 = Ag_4O_3 . 3\,H_2O + O_3.$$

Man kann auch diese Silberwasserstoffsuperoxydverbindung beobachten, wenn man Silbernitrat und Wasserstoffsuperoxyd bei circa 0^0 mischt und tropfenweise Alkali hinzufügt. Es entsteht zunächst ohne Gasentwickelung ein brauner Niederschlag, nach wenigen Secunden braust die Masse auf und unter Sauerstoffentwickelung wird der braune Niederschlag schwarz. Eine Wärmeentwickelung findet bei der Bildung des Silbersuperoxyds nicht statt. Die gefundene Wärmeentwickelung bei der Reaktion ist genau dieselbe wie die bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds für sich beobachtete. — Endlich erklärt Berthelot die durch fein vertheiltes Silber erfolgende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds als beruhend auf vorheriger, theilweiser Bildung von Silbersuperoxyd. Mit verdünnter Schwefelsäure ausgekochtes Silberpulver, welches an die Säure nichts mehr abgab, verlor, nachdem es zur Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd gedient hatte, bei nachherigem Auskochen mit verdünnter Säure wiederum an Gewicht. Pinner.

Ueber die Zersetzung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd von Berthelot (*Compt. rend. 90, 656—660*). Diese Zersetzung soll nach Verfasser in der Weise vor sich gehen, dass zunächst sehr unbeständiges Wasserstofftrioxyd H_2O_3 sich bildet, welches bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff und Wasser sich zersetzt. Als Beweis wird die schon von Thenard beobachtete Thatsache angeführt, dass beim Vermischen einer angesäuerten Lösung von Kalium-

permanganat und Wasserstoffsuperoxyd bei — 12° sofort eine Entfärbung, aber keine Gasentwickelung statthat. Die Reaktion würde demnach nach der Gleichung verlaufen

$$Mn_2O_7 + 5\,H_2O_2 = 2\,MnO + 5\,H_2O_3$$
$$5\,H_2O_3 = 5\,H_2O + 10\,O.$$

Pinner.

Ueber Silbertrioxyd von Berthelot (*Compt. rend. 90, 653—656*). Die bei der Elektrolyse einer Lösung von Silbernitrat sich ausscheidenden Krystalle, schwarze, dicke, gestreifte, metallisch glänzende Nadeln, haben nach Berthelot die Zusammensetzung $4\,Ag_2O_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O$. Die Krystalle zersetzen sich beim Liegen unter Sauerstoffentwickelung, indem sie allmählich zu einem schwarzen, amorphen Pulver zerfallen. Beim Anwärmen auf 103° zersetzen sie sich explosionsartig unter starker Wärmeentwickelung zu Silberoxyd. Die bisherigen Untersuchungen dieser von Ritter 1804 zuerst beobachteten Verbindung haben kein exaktes Resultat geliefert, weil man immer ein mehr oder minder zersetztes Produkt in Händen hatte.

Pinner.

Ueber eine neue Eigenthümlichkeit der Vanadate von P. Hautefeuille (*Compt. rend. 90, 744*). Die sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums zeigen beim Erstarren an der Luft die Eigenthümlichkeit zu spratzen. Sie absorbiren, etwa wie geschmolzenes Silber, Sauerstoff aus der Luft, den sie beim Erstarren wieder entlassen. Die Menge des entwickelten Gases beträgt, bezogen auf je ein Gramm Vanadinsäure bei

$Vd_2O_5 . \frac{1}{3} K_2O$=0.4 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{2} Na_2O$=3.8 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{2} Li_2O$=3.3 ccm,
$Vd_2O_5 . \frac{1}{3} K_2O$=0.5 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{3} Na_2O$=5.0 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{3} Li_2O$=3.7 ccm.
$Vd_2O_5 . \frac{1}{4} K_2O$=2.7 ccm,
$Vd_2O_5 . \frac{1}{5} K_2O$=3.4 ccm.

Bei der Darstellung der sauren krystallisirten Salze aus Vanadinsäure und den Carbonaten der erwähnten Alkalien entwickelt sich ebenfalls Sauerstoff und zwar in folgendem Verhältniss auf je 1 g Säure:

$Vd_2O_5 . K_2O$=0.0 ccm, $Vd_2O_5 . Na_2O$=0.4 ccm, $Vd_2O_5 . Li_2O$=2.5 ccm,
$Vd_2O_5 . \frac{1}{2} K_2O$=0.7 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{2} Na_2O$=4.0 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{2} Li_2O$=4.7 ccm,
$Vd_2O_5 . \frac{1}{3} K_2O$=1.5 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{3} Na_2O$=5.4 ccm, $Vd_2O_5 . \frac{1}{3} Li_2O$=5.8 ccm.
$Vd_2O_5 . \frac{1}{4} K_2O$=3.3 ccm,
$Vd_2O_5 . \frac{1}{5} K_2O$=4.8 ccm.

Auf die theoretischen Ableitungen muss verwiesen werden.

Pinner.

Essbare Erde aus Japan von E. G. Love (*Chem. News 41, 187*). Diese Erde ist ähnlich denen, welche in Java und in Lappland gegessen werden, ein zarter, nach Abzug des Wassers zu 90 pCt. aus Kieselsäure und Alaunerde bestehender Thon.

Mylius.

Ueber den Sublimationspunkt des metallischen Arsens von Ewing G. M. Conechy (*Chem. News 41, 189*). Arsen beginnt zu sublimiren bei einer Temperatur zwischen 446—457°, d. h. einem Wärmegrad über dem Schmelzpunkt des Zinkjodids und unter dem des Silberchlorids. Mylius.

Künstliche Darstellung eines krystallisirten Eisenarseniats von A. Verneuil und Léon Bourgeois (*Bull. soc. chim. 33, 151*). S. *Berichte XIII, 570*.

Ueber die Bestimmung hoher Temperaturen von H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (*Compt. rend. 90, 773—778*). Verfasser geben die Zahlen an, welche sie bei der Bestimmung der Siedetemperatur des Zinks im Jahre 1863 gefunden haben. Diese Zahlen schwankten je nach dem Gase, welches zum Thermometer verwendet wurde, und waren

bei Anwendung von Luft im Mittel 940°,
bei Anwendung von Wasserstoff 920°,
bei Anwendung von Kohlensäure 1070°,

so dass also bei dieser Temperatur schon eine Dissociation der Kohlensäure einzutreten scheint. — Bekanntlich haben die Verfasser früher die Siedetemperatur des Zinks unter Anwendung des Joddampfs als Thermometer und unter der Voraussetzung, dass das Jod sich gleichmässig ausdehnt, zu 1040° bestimmt. Dagegen sind die Dampfdichtebestimmungen des Schwefels und des Phosphors, ebenso diejenigen Dichtebestimmungen, welche bei höherer als der Siedetemperatur des Zinks ausgeführt worden sind, mittels eines Luftthermometers ausgeführt worden. Pinner.

Ueber Chromsulfür und Chromselenür von H. Moissan (*Compt. rend. 90, 817*). Das Chromsulfür, CrS, wird erhalten, wenn Chromsulfid, Cr_2S_3, dargestellt durch Erhitzen von nicht geglühtem Chromoxyd oder von Chromchlorid in Schwefelwasserstoff, im Wasserstoffstrom stark geglüht wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches leicht zu Chromoxyd verglimmt, durch Chlor in Chromchlorid übergeführt, von Säuren aber schwer angegriffen wird. Es vereinigt sich mit Schwefelalkalien. Wird es nämlich zu geschmolzenem Schwefelkalium gesetzt, so erhält man beim Aufnehmen der Schmelze in Wasser ein rothes Krystallpulver, welches nur in einer Lösung von Schwefelalkali beständig ist, durch reines Wasser dagegen sich in seine Componenten zerlegt.

Chromselenid, Cr_2Se_3, entsteht beim Erhitzen von Chromchlorid im Selenwasserstoffstrom als schwarze, sehr leicht zu Chromoxyd verglimmende Masse, ferner beim Erhitzen von nicht geglühtem Chromoxyd in mittelst Wasserstoff oder Stickstoff zugeführtem Selendampf als kastanienbraunes, ziemlich schwer durch Säuren angreif-

bares Pulver. — Beim Glühen im Wasserstoffstrom geht es in Chromselenür, CrSe, über, ein schwarzes, sehr leicht verglimmendes und leicht von Chlor angreifbares Pulver. Pinner

Organische Chemie.

Ueber Silberperthiocyanat von R. W. Atkinson (*Chem. soc. 1880, 1, 226*). Der aus einer Lösung von Persulfocyansäure mit Silbernitrat gefällte Niederschlag enthält neben Silberperthiocyanat desto mehr Schwefelsilber, in je grösserem Ueberschuss das Silbernitrat zugesetzt wird. Bei dieser Zersetzung soll, ebenso wie beim Kochen von $Ag_2C_2N_2S_3$ mit Wasser, neben Schwefelsilber ein Körper $C_2N_2S_2$ entstehen, der aber noch nicht gefunden wurde und möglicher Weise mit der Salpetersäure in Kohlensäure, Stickstoff und Schwefelsäure zerfällt. Schotten.

Ueber einige Eigenschaften der Mischungen von Cyanmethyl mit gewöhnlichem und mit Methylalkohol von Camille Vincent und Delachanal (*Compt. rend. 90, 747*). Verf. haben bereits früher gefunden, dass Mischungen von Weingeist und Cyanmethyl niedriger sieden als jeder der beiden Bestandtheile und haben jetzt die Siedepunkte solcher Mischungen, welche 10, 20 u. s. w. bis 90 pCt. Cyanmethyl enthielten, ebenso die spec. Gew. dieser Mischungen bestimmt. Es sei hier nur hervorgehoben, dass, während reines Cyanmethyl bei 81.6° siedet, die niedrigste Siedetemperatur, nämlich 72.6°, für eine Mischung von 44 pC. Cyanmethyl und 56 pCt. Weingeist, d. h. bei der Mischung gleicher Moleküle, beobachtet wurde. In gleicher Weise wurden die Siedepunkte verschiedener Mischungen von Cyanmethyl und Holzgeist (aus dem Citrat dargestellt, Sdp. 64.8°), ebenso die spec. Gew. bestimmt. Die niedrigste Siedetemperatur wurde bei einer Mischung von 80 pCt. Holzgeist und 20 pCt. Cyanmethyl (63.7°) beobachtet. Um aus mit Weingeist vermischtem Cyanmethyl das Cyanid in reinem Zustande darzustellen, schlagen Verf. vor, das Gemisch wiederholt über Chlorcalcium aus dem Wasserbade abzudestilliren und die letzten Reste von Weingeist durch Destillation über etwas Phosphorsäureanhydrid zu entfernen. Pinner.

Ueber eine Darstellungsmethode von Acetal von R. Engel und Girard (*Compt. rend. 90, 692—694*). Beim Durchleiten von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch eine Mischung von Weingeist und Aldehyd entsteht in reichlicher Menge Acetal. Pinner.

Elektrolyse der Malonsäure von E. Bourgoin (*Compt. rend. 90, 608—611*). Bei der Elektrolyse der freien Malonsäure entwickelt

sich am positiven Pol fast nur Sauerstoff mit einer geringen Menge Kohlensäure, weil hier die Malonsäure wie irgend eine Mineralsäure fungirt. Bei der Elektrolyse des malonsauren Natriums entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Elektrolyse der Malonsäure war unternommen worden, um möglicher Weise Methylen zu erhalten. 1 Th. Wasser löst bei 15° 1.3937 Th. Malonsäure. Pinner.

Ueber methylirte Dioxäthylenamine von H. F. Morley (*Chem. soc. 1880, 1, 232*). Die Abhandlung ist schon in diesen Berichten XIII, 222 veröffentlicht worden. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Phenolaldehyde von P. Barbier (*Bull. soc. chim. 33, 52*). Ist bereits enthalten in den *Compt. rend. 90, 37* (s. diese *Berichte XIII, 435*).

Ueber die Stellungen α und β im Naphtalin von F. Reverdin und E. Nölting (*Bull. soc. chim. 33, 107*).

Ueber Isophtalophenon von E. Ador (*Bull. soc. chim. 33, 56* (s. diese *Berichte XIII, 320*).

Ueber Phenylnaphtylcarbazol von C. Graebe und W. Knecht (*Ann. Chem. 202, 1—19*). Dem in den Berichten (XII, 341 und 2242) bereits Mitgetheilten wäre hier hinzuzufügen, dass beim Erhitzen des Phenylnaphtylcarbazols, $C_{16}H_{11}N$, mit $1\frac{1}{2}$ Th. Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{4}$ Th. Phosphor das Carbazolin, $C_{16}H_{15}N$, gebildet wird. Die Temperatur muss über 200° und unter 220° gehalten werden. Die ausgeschiedene Harzmasse wird mit lauwarmem Wasser ausgezogen, aus der wässerigen Lösung die Base mit Ammoniak gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. Sie bildet farblose, wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist lösliche Nadeln, ist in Salzsäure löslich, zersetzt sich aber damit beim Kochen; die Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, unbeständigen Niederschlag, mit Eisenchlorid allmählich eine gelblich weisse Fällung. Das Jodhydrat, aus der reinen Base dargestellt, bildet farblose Nadeln. — Bei der Oxydation des Phenylnaphtylcarbazols mit Kaliumbichromat entsteht ausser dem bereits beschriebenen Chinon $C_{16}H_9O_2N$ ein stickstofffreies Chinon $C_{16}H_8O_3$ und etwas Phtalsäure. Das Gemenge beider Chinone wird mit verdünnter Sodalösung ausgezogen, wodurch das stickstofffreie Chinon in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt wird. Es krystallisirt aus Benzol in rothgelben Prismen, die in sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, schwer in Weingeist, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Benzol sich lösen, in Alkalien und Alkalicarbonaten mit dunkelrother Farbe löslich sind und beim Sublimiren über glühenden Zinkstaub in $C_{16}H_{10}O$ übergehen. Diese Verbindung, welche bei ca. 300° schmelzende Blätt-

chen bildet, betrachten die Verfasser als Phenylennaphtylenoxyd, C_6H_4 (O) $C_{10}H_6$, und das Chinon entsprechend als C_6H_4 (O) $C_{10}H_4(O_2)$. Der Schmelzpunkt des Phenylnaphtylcarbazolchinons ist zu 307° angegeben. Pinner.

Ueber Carbazol von C. Graebe (*Ann. Chem. 202, 19—31*). Das Carbazol verbindet sich beim Zusammenschmelzen mit ½ Th. Kaliumhydrat mit diesem zu einer schon durch kaltes Wasser zersetzbaren Verbindung. Gerade diese Verbindung hat, da die Reinigung des Rohanthracens mittelst der Kalischmelze geschieht, zur Entdeckung des Carbazols geführt. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Jodmethyl u. s. w. kann man Methyl-, Aethyl- u. s. w. -Carbazol erhalten.

Methylcarbazol, $C_{12}H_8NCH_3$, wird durch Erhitzen von Kaliumcarbazol mit Jodmethyl auf 170—190° dargestellt. Der in Wasser unlösliche Theil krystallisirt aus Weingeist in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 87°, verbindet sich nicht mit Säuren und giebt mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Carbazol. Die Pikrinsäureverbindung bildet in Weingeist reichlich lösliche, dunkelrothe, bei 141° schmelzende Nadeln. — Aethylcarbazol, $C_{12}H_8N.C_2H_5$, wird durch Lösen in Aether gereinigt und bildet sehr leicht in heissem Weingeist und in Aether lösliche, bei 67—68° schmelzende Blättchen, deren Pikrinsäureverbindung in bei 97° schmelzenden, in Weingeist leicht löslichen, hellrothen Nadeln krystallisirt. — Aus Aethyl- oder Methylcarbazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor die entsprechenden Carbazolinverbindungen darzustellen, gelingt nicht, es entsteht lediglich Carbazolin selbst. Dagegen erhält man Aethylcarbazolin beim Erhitzen von Carbazolin mit Jodäthyl und etwas Weingeist auf 100°. Das Jodhydrat, $C_{12}H_{14}N.C_2H_5.HJ$, krystallisirt in grossen, dicken Tafeln, die leicht in heissem Wasser sich lösen. Das Acetylcarbazolin, $C_{12}H_{14}N.C_2H_3O$, durch Erhitzen des Carbazolins mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° erhalten, bildet weisse, bei 90° schmelzende, kaum in Wasser, äusserst leicht in Weingeist und Aether lösliche Nadeln.

Beim Nitriren des Carbazols entstehen verschiedene Verbindungen, von denen nur das Tetranitrocarbazol untersucht wurde. Dasselbe wurde durch allmähliches Eintragen von Carbazol in die dreissigfache Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.49 und schliessliches Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung gewonnen. Mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es citronengelbe Nadeln, die in Weingeist, Aether und Benzol fast unlöslich sind, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, ohne sich zu lösen, rothbraun werden und

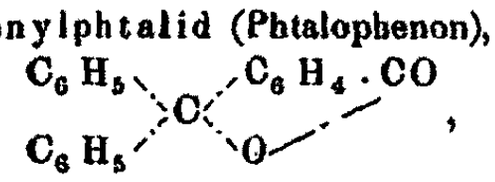
in die in Wasser und Weingeist unlösliche Kaliumverbindung $C_{12}H_4(NO_2)_4NK$ übergehen.

Beim Einleiten von Chlor in in Eisessig suspendirtes Carbazol färbt sich die Flüssigkeit nach einander blaugrün, hellgrün, gelb und schliesslich orange. Unterbricht man die Operation, sobald die Flüssigkeit hellgrün erscheint, so wird durch Wasserzusatz **Trichlorcarbazol**, $C_{12}H_6Cl_3N$, erhalten, welches aus Benzol in langen, grünlichen Nadeln krystallisirt, bei 180° schmilzt, leicht sublimirt, bei dem Siedepunkte des Schwefels etwa destillirt und sich durch längeres Erhitzen bis fast zum Kochen zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgrüner Farbe, durch eine Spur Salpetersäure wird die Lösung smaragdgrün und verschwindet beim Erwärmen. Durch rauchende Salpetersäure wird es erst beim Kochen angegriffen, durch weingeistige Kalilauge nicht verändert. Mit Pikrinsäure giebt es eine bei 100° schmelzende, unbeständige Verbindung.

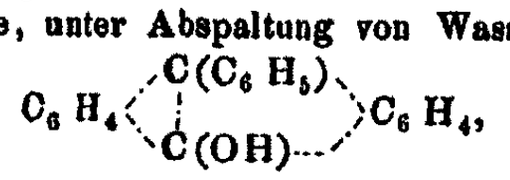
Durch Einleiten von Chlor in in Eisessig suspendirtes **Trichlorcarbazol**, bis die schliesslich tiefrothe Flüssigkeit ihre Farbe nicht mehr ändert, entsteht **Hexachlorcarbazol**, $C_{12}H_3Cl_6N$, welches nach Fällung mit Wasser aus Benzol in langen, gelben, bei 225° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt, nicht sublimirbar und nicht destillirbar ist und leicht in Benzol, schwer in Weingeist und Eisessig sich löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Farbe blau, violett, roth, schliesslich gelb.

Durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Hexachlorcarbazol in der Kälte entsteht **Octochlorcarbazol**, $C_{12}Cl_8NH$, welches, durch Auskochen der Reaktionsmasse mit concentrirter Salzsäure, dann mit Weingeist gereinigt, als weisses Pulver zurückbleibt und aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, bei 275° schmilzt, unzersetzt sublimirt, in heissem Benzol leicht löslich, in Schwefelsäure unlöslich ist, dagegen auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in der Schwefelsäure mit blauer, allmählich in Goldgelb übergehender Farbe sich löst. — Beim Erhitzen von Hexa- oder Octochlorcarbazol mit Antimonpentachlorid entsteht lediglich Hexachlorbenzol, kein gechlortes Diphenyl. **Finner.**

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen von **A. Baeyer** (*Ann. Chem. 202, 36—141*). Wie bereits in den Berichten (XII, 642) vom Verfasser mitgetheilt worden ist, stehen die Phtaleïne als Abkömmlinge des Triphenylmethans in naher Beziehung zu den Rosolsäuren und Fuchsinen, und ist als die Grundsubstanz der Phtaleïne das **Diphenylphtalid** (Phtalophenon),



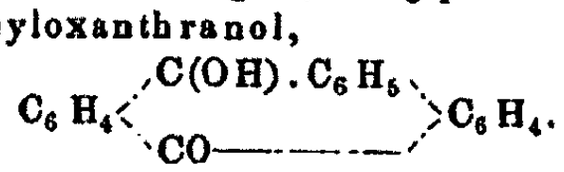
zu betrachten, welches jetzt sammt seinen nächsten Derivaten eingehend beschrieben ist. Die Triphenylmethancarbonsäure, $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4CO_2H$, erhalten durch Kochen des Phtalophenons mit weingeistiger Natronlauge und dann mit Zinkstaub (vergl. Berichte XII, 644), geht durch Wasser entziehende Mittel, am besten kalte Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser in Phenylanthranol,



über, welches, durch Wasser gefällt, nach dem Waschen mit kalter Sodalösung aus Weingeist in gelben Nadeln krystallisirt, in heissem Weingeist, Ligroïn und Aceton mit gelber Farbe sich löst und beim Erkalten zum grössten Theil sich ausscheidet, leicht in Aether mit starker, grüngelber Fluorescenz löslich ist, ferner in verdünnten, kaustischen und kohlensauren Alkalien in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe sich löst und durch Säuren in gelben Flocken wieder abgeschieden wird, bei 141—144° unter Bräunung schmilzt, bei höherer Temperatur zum kleinen Theil destillirt, zum grössten Theil verkohlt, beim Erhitzen mit Zinkstaub Phenylanthracen, mit Jodwasserstoff und Phosphor Phenylanthracendihydrür liefert, bei der Oxydation mit Chromsäure in Phenyloxanthranol übergeht und beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 140° ein Monacetylderivat giebt. Es entspricht dem Anthranol von Liebermann und Topf (Berichte IX, 1201).

Die Acetylverbindung bildet gelbe, bei 165—166° schmelzende Nadelsterne, die in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton leicht und mit blauer Fluorescenz sich lösen und durch concentrirte Schwefelsäure sofort, durch concentrirte Natronlauge beim Erwärmen zersetzt werden.

Beim 10 Minuten langen Kochen der eisessigsauren Lösung des Phenylanthranols mit überschüssigem, fein-gepulverten Kaliumbichromat entsteht Phenyloxanthranol,



Mit Wasser gefällt und erst aus Weingeist, dann aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es farblose, am Licht sich roth färbende, rhombische Täfelchen, die bei 208° schmelzen und leicht in Weingeist u. s. w. löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit purpurrother Farbe, die beim Erwärmen der Flüssigkeit blau wird und dann im Spektralapparat einen starken Absorptionsstreifen zwischen Blau und Grün und zwei schwächere im Gelb zeigt. Bei noch stärkerem Erhitzen wird die Farbe violett. Die kalte und ebenso die sehr stark erhitzte Lösung zeigen kein charakteristisches Spektrum. In kaustischen und kohlensauren Alkalien ist die Substanz unlöslich, durch

schmelzendes Kali wird sie roth, ohne sich zu lösen. Ein reines Acetylprodukt konnte nicht gewonnen werden. Durch Zinkstaub wird es zu Phenylanthranol reducirt.

Beim Glühen von Phenylanthranol mit Zinkstaub entsteht Phenylanthracen, $C_6H_4\langle \overset{C(C_6H_5)}{\underset{CH}{\cdots}} \rangle C_6H_4$,

welches, aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt, gelbe, stark lichtbrechende Blättchen bildet, bei 152—153° schmilzt, in Weingeist, Aether etc. beim Erwärmen sich leicht löst und in seiner Lösung blaue Fluorescenz zeigt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit gelber, bei weiterem Erhitzen mit schmutzig brauner Farbe. Bei der Oxydation liefert es Phenyloxanthranol. Es giebt auch eine in rothen Krystallen anschiessende Pikrinsäureverbindung.

Durch Erhitzen des Phenylanthranols mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150—170°, ebenso durch Erhitzen der Triphenylmethancarbonsäure mit demselben Reductionsmittel auf 180—200° entsteht Phenylanthracendihydrür, $C_{20}H_{16}$. Das Reaktionsprodukt wurde in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Rückstand der ätherischen Lösung in Weingeist gelöst, mit Thierkohle möglichst entfärbt und die daraus erhaltenen Krystalle destillirt. Es ist eine bei 120—120.5° schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, giebt anscheinend eine Pikrinsäureverbindung, wird durch Oxydation in Phenyloxanthranol übergeführt und verhält sich sonst wie Anthracendihydrür. Bei stärkerem Erhitzen des Phenylanthranols mit dem Reduktionsmittel bilden sich höher hydrirte Phenylanthracene. — Das Phenyloxanthranol giebt in schwefelsaurer Lösung mit Benzol ein Condensationsprodukt, $C_{26}H_{18}O_5$.

Von den jetzt ausführlich beschriebenen Derivaten des Phenolphtaleïns (vergl. Berichte IX, 1230) ist nachzutragen, dass das Phenolphtaleïn selbst bei 250—253° schmilzt und bei 220—217° zu einem Firniss erstarrt und dass Salze desselben mit den Schwermetallen, mit Ausnahme des Silbersalzes (violetter, amorpher Niederschlag) nicht in reinem Zustande erhalten werden können. Das Diacetat des Tetrabromphenolphtaleïns bildet bei 134° schmelzende, kugelige Krystallaggregate, das Diacetat des Phenolphtalins, $C_{20}H_{14}O_2(C_2H_3O)_2$, bei 146° schmelzende Nadeln.

Das Phenolphtaleïnchlorid, $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$, geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180—200°, besser beim Kochen seiner Lösung in weingeistiger Natronlauge mit Zinkstaub in das Phtalin, Dichlortriphenylmethancarbonsäure,

$$C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H,$$

über. Dieselbe bildet kleine, farrenkrautähnlich verzweigte Nädelchen, schmilzt bei 205—206°, lässt sich in kleinen Quantitäten destilliren, ist sehr leicht in Weingeist, Aether, Aceton, in Alkalien und Alkalicarbonaten löslich und löst sich auch beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die schnell in Blau, schliesslich in Violett (Bildung von Dichlorphenyloxanthranol) übergeht.

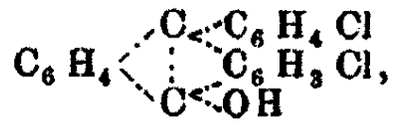
Der Schmelzpunkt des Tetrabromphenolphtalins ist 205°. Durch Behandeln des Phenolphtalins in kochender, essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam, so dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt, entsteht das Phenolphtalol, $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_4.CH_2OH$, welches aus verdünnter Essigsäure in bei 190° schmelzenden und in kleiner Quantität unzersetzt destillirenden Prismen krystallisirt, schwer in heissem Wasser, leicht in Weingeist etc. sich löst, in Alkalien ohne Färbung löslich ist und beim Anfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure roth wird, indem es sich in ein Condensationsprodukt verwandelt. Der rothe Körper löst sich in Aether zu einer farblosen, bläulich fluorescirenden Flüssigkeit, in Kalilauge mit rother Farbe, die durch Zinkstaub verschwindet, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, die beim Erwärmen dunkelroth, dann braungrün, beim Kochen braunviolett wird. In alkalischer Lösung wird das Phtalol durch rothes Blutlaugensalz zum Phtaleïn oxydirt. Eine weitere Reduktion des Phtalols gelingt nicht. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das Phtalol ein Triacetylderivat, $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$, welches eine glasige, bei 40° schmelzende Masse ist.

Die Diacetylverbindung des Tetrabromphenolphtalidins,

$$C_{20}H_8Br_4O_3(C_2H_3O)_2,$$

krystallisirt aus Eisessig in bei 256° schmelzenden, gelben, langen Nadeln, die, über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sich zersetzen und schwer in Weingeist, Aether und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mit grüner Fluorescenz sich lösen.

Das Phenolphtalidinchlorid,



entsteht auf Zusatz von Zinkstaub zur kochenden, eisessigsauren Lösung des Phenolphtalideïnchlorids, bis eine Probe die Phtalideïnreaktion nicht mehr zeigt. Mit Wasser gefällt, schnell gewaschen und getrocknet, ist es ein gelbes, äusserst elektrisches Pulver, das bei etwa 170° schmilzt, sublimirt und theilweise destillirt, sehr schwer in Weingeist und Eisessig sich löst und daraus in Nadeln krystallisirt, ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluorescenz, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist, leicht zum Phtalideïn sich oxydirt, schwer in Schwefelsäure mit rothgelber Farbe sich löst und

durch Natriumamalgam zur Hydroverbindung reducirt wird. Brom-dämpfen ausgesetzt, geht es in das nicht fest werdende Bromid über, welches an feuchter Luft nach kurzer Zeit zu Phtalideïnbromid erstarrt.

Das Chlorid des Hydrophtalidins, $C_{20}H_{14}OCl_2$, durch Behandeln der weingeistigen Lösung des Phtalidinchlorids mit Natriumamalgam und nach theilweiser Verjagung des Weingeistes durch Fällen mit Wasser erhalten, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in Weingeist, Holzgeist, Eisessig in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen, leicht in Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sich lösen, bei 50° zusammenbacken bei 56° schmelzen und sich leicht oxydiren. In kalter Schwefelsäure ist es sehr schwer löslich, (die Säure färbt sich gelb, dann roth, der ungelöste Theil roth), beim Erwärmen wird die Lösung blauviolett und nimmt auf Wasserzusatz eine rothe, blau fluorescirende Färbung an, bei weiterem Erhitzen wird die Lösung rothbraun.

Durch Reduktion des Phenolphtalidins oder Phtalideïns mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht unkrystallisirbares Hydrophtalidin, welches durch concentrirte Schwefelsäure in ein rothes Condensationsprodukt verwandelt, durch Kaliumpermanganat zu Phtalideïn, durch Brom zu Tetrabromphtalideïn oxydirt wird. Durch Natriumamalgam wird das Phtalidin in essigsaurer Lösung zu Phtalol reducirt.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn (Berichte XI, 1297), über die Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns (Berichte XI, 1301) und über die durch schmelzendes Kali aus den Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen entstehenden Produkte (Berichte XI, 1299) sind von dem Verfasser bereits Mittheilungen gemacht worden. Pinner.

Ueber aktives Methylpropylcarbinol und verschiedene, eine vollständige Verbrennung verursachende Pilze von J. A. le Bel (*Bull. Soc. Chim. 33, 206*). Methylpropylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\OH\end{matrix}\right.$, ein synthetisch gewonnener Alkohol mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, wurde durch eine Aussaat von Penicillium glaucum nach sechs und einhalb Monaten in seine linksdrehende Modification (—8.7° in 22 cm langer Schicht) verwandelt; das Jodid desselben dreht +1.8° in 22 cm langer Schicht. Gabriel.

Ueber α-Amidocapronsäuren von E. Duvillier (*Compt. rend. 90, 822—824*). Durch Erwärmen der α-Bromcapronsäure mit wässeriger Methylaminlösung auf 100° wurde α-Methylamidocapronsäure, $C_5H_{10}NHCH_3.CO_2H$, gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Baryt gekocht, der Baryt durch Schwefelsäure, die Bromwasserstoffsäure durch Silbercarbonat und das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung eingedampft. Aus den Mutterlaugen wurden durch Alkohol und Aether die letzten Reste der Amido-

säure gefällt. — Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie bei 11° in 9.8 Th. sich löst, in seidenglänzenden Nadelbüscheln, aus 9 procent. Weingeist, wovon sie bei 13° 43.7 Th. zur Lösung braucht, in perlmutterglänzenden Flittern, ist in den heissen Flüssigkeiten viel leichter löslich als in den kalten, unlöslich in Aether. Ihre wässerige Lösung ist neutral und schmeckt bitter. Oberhalb 110° verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen und condensirt sich zu einem leichten Pulver, entwickelt aber zugleich ammoniakalische Dämpfe. Durch Eisenchlorid wird ihre Lösung tiefroth gefärbt, beim Erhitzen entsteht ein gelbbrauner Niederschlag. — Sie bildet ein in durchsichtigen Blättchen krystallisirendes, wasserfreies Chlorhydrat, ein äusserst leicht lösliches, orangefarbenes Platindoppelsalz und ein schwer krystallisirendes Goldsalz. — Das Sulfat ist eine sehr leicht lösliche, teigige Masse. Mit Kupferoxyd liefert die Säure ein hellblaues, $2H_2O$ enthaltendes Salz. — *α*-Aethylamidocaponsäure, $C_5H_{10}NH\,C_2H_5.CO_2H$, in derselben Weise erhalten, löst sich bei 15° in 9.3 Th., nicht viel leichter in heissem Wasser, ferner in 63.4 Th. 94 procent. Alkohol bei 13°, weit leichter in heissem Weingeist, nicht in Aether. Beim Erhitzen und gegen Eisenchlorid verhält sie sich wie die Methylamidosäure. — Das Chlorhydrat ist leicht löslich und schwer krystallisirbar, das Platinsalz bildet orangefarbene, sehr leicht lösliche Prismen, das Sulfat ist ein Syrup. — Das Kupfersalz bildet in ca. 100 Th. Wasser lösliche, weinhefefarbene Schuppen, ist wasserfrei und in Weingeist löslich. Pinner.

Ueber krystallisirte, wasserfreie Oxalsäure von A. Villiers *(Compt. rend. 90, 821—822)*. Wenn man gewöhnliche, wasserhaltige Oxalsäure nach und nach in etwa 12 Th. heisser, concentrirter Schwefelsäure auflöst, so scheiden sich nach mehreren Tagen, zuweilen erst nach mehreren Monaten voluminöse, durchsichtige Krystalle von wasserfreier Oxalsäure in rhombischen Oktaëdern aus. Diese Krystalle verlieren an der Luft fast augenblicklich ihre Durchsichtigkeit, indem sie Wasser bis zu 2 Molekülen absorbiren. Wenn die Schwefelsäure nicht vollkommen concentrirt angewendet wird, so scheiden sich lediglich die klinorhombischen Krystalle der wasserhaltigen Oxalsäure aus. Pinner.

Darstellung reiner Laevulose von Ch. Girard (*Bull. Soc. Chim. 33, 154*). Eine 10 procentige Zuckerlösung wird mit ca. 20 ccm Salzsäure pro Liter versetzt und auf 60° erhitzt. Man macht von Zeit zu Zeit saccharimetrische Proben: zunächst nimmt das Rotationsvermögen ab, und zwar für jede der 14 ersten halben Stunden durchschnittlich 5.5°, mit beginnender Linksdrehung lässt die Schnelligkeit der Reaktion nach, steigert sich aber gegen das Ende der Inversion, nachdem auf eine Stunde Stillstand eingetreten war. Nach 17 Stunden waren 700 g Zucker völlig invertirt. — Darnach enthält die Flüssig-

keit ca. 12 pCt. Invertzucker und ist zur Abscheidung der Laevulose geeignet; man lässet sie auf -5^0 erkalten, fügt für je 10 g Zucker 6 g pulverisirten Kalkhydrats hinzu; die Flüssigkeit wird fest und erwärmt sich auf 2^0; durch Pressen der Masse zwischen Leinwand und wiederholtes Auswaschen mit Wasser wird die flüssige Kalkglucose von der festen Kalklaevulose und dem überschüssigen Kalk entfernt. Letzteres Gemisch wird in Wasser suspendirt, mit der nöthigen Menge Oxalsäure (besser als Kohlensäure) sämmtlicher Kalk gefällt, worauf nach Filtriren des Kalkoxalates (-Carbonates) eine farblose Laevuloselösung resultirt, aus welcher man durch Ausfrierenlassen des Wassers und Verdunstung im Vacuum schliesslich reine Laevulose als farblosen Syrup erhält. Gabriel.

Ueber die Alkaloïde der Granatwurzelrinde von Ch. Tanret (*Compt. rend. 90, 695—698*). Dem bereits früher in den Berichten (XII, 292, 1212) Mitgetheilten ist hinzuzufügen, dass von den vier in der Rinde aufgefundenen Alkaloiden: Pelletierin, Isopelletierin, Methylpelletierin und Pseudopelletierin, nur das letzte fest und krystallinisch, die drei anderen flüssig sind. Ihre Trennung geschieht in der Weise, dass man das Gemenge ihrer Salze mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt und mit Chloroform ausschüttelt. Hierbei gehen Methyl- und Pseudopelletierin in die Chloroformlösung. Die wässerige Lösung wird mit Kalilauge versetzt und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt, um die beiden anderen Alkaloide aus der alkalischen Flüssigkeit herauszuschaffen. Die Trennung des Methylpelletierin vom Pseudopelletierin geschieht durch fraktionirtes Freimachen mit Natriumbicarbonat und Ausschütteln mit Chloroform, wobei das Methylpelletierin in den ersten Portionen sich ansammelt und aus concentrirter Salzlösung durch Kaliumhydrat in Freiheit gesetzt wird. Die Trennung des Pelletierins vom Isopelletierin wird bewirkt durch Liegenlassen ihrer Sulfate an der Luft, wobei das Sulfat des Isopelletierins zerfliesst. — Das Methylpelletierin, $C_9H_{17}NO$, ist flüssig, löst sich bei 12^0 in 25 Th. Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, kocht bei 215^0 und bildet äusserst hygroskopische Salze. Das Chlorhydrat besitzt das Rotationsvermögen $\alpha_D = +22^0$. — Das Pseudopelletierin ist krystallisirt und hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$. — Das Pelletierin, $C_8H_{15}NO$, ist eine farblose Flüssigkeit, absorbirt mit grosser Begierde Sauerstoff und verharzt, hat das spec. Gew. 0.988 bei 0^0, löst sich in 23 Th. kalten Wassers, ist mischbar mit Aether und Chloroform und kocht bei 195^0 unter theilweiser Zersetzung. Sein Sulfat hat das Rotationsvermögen $\alpha_D = -30^0$. — Das Isopelletierin, $C_8H_{15}NO$, ist optisch unwirksam und verhält sich im Uebrigen wie Pelletierin. Pinner.

Zur Kenntniss der Pereirorinde von O. Hesse (*Ann. Chem. 202, 141*) ist bereits in den Berichten (X, 2162) der Hauptsache nach mitgetheilt.

Notiz über die Carobablätter von O. Hesse (*Ann. Chem. 202, 150*). In den Carobablättern, welche von *Cybistas antisyphilitica* kommen, wurde kein Alkaloid aufgefunden.

Bemerkungen über Morphinchlorhydrat von O. Hesse (*Ann. Chem. 202, 151*). Aus heissem Weingeist, namentlich aber aus heissem Holzgeist erhält man das Morphinchlorhydrat wasserfrei als glänzendes Krystallpulver, bei langsamer Abscheidung in vierseitigen, rhombischen Prismen, die bei 15° in 51 Th. Holzgeist sich lösen und aus Wasser wieder in der gewöhnlichen, wasserhaltigen Form krystallisiren.

Pinner.

Notiz über Igasurin von W. A. Stenhouse (*Chem. soc. 1880, 235*). Desnoix's sogenanntes Igasurin aus *Nux vomica* ist ein Gemisch von Brucin mit Strychnin. Eine Untersuchung des in den Handel kommenden Brucins, in welchem neben einem Alkaloid ein anderer Körper, wahrscheinlich ein Verseifungsprodukt, vermuthet wird, ist im Gange.

Schotten.

Synthese von Ulminsubstanzen von A. Millot (*Compt. rend. 90, 611—612*). Lässt man durch angesäuertes Wasser einen elektrischen Strom, dessen positive Elektrode aus Gaskohle besteht, hindurchgehen, so zerfällt die Kohle allmählich zu Staub. Wendet man jedoch ammoniakalisches Wasser an, so löst sich allmählich die Kohle zu einer intensiv schwarzen Flüssigkeit. In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von Säuren ein schwarzer Niederschlag, der mit der Stickstoffglucose von Thenard Aehnlichkeit zeigt und dessen Zusammensetzung ist: C = 54.75, H = 4.00, N = 12.40, O = 28.85 pCt. Er ist vollständig, namentlich in heissem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist und Säuren, wird nach dem Trocknen zum Theil in Wasser unlöslich, löst sich aber vollständig in ammoniakalischem Wasser und wird nach dem Trocknen bei 150° vollständig unlöslich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickelt er kein Ammoniak, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert er Cyankalium. Wendet man statt des Ammoniaks verdünnte Kalilauge an, so erhält man eine schwarze Masse mit denselben Eigenschaften, nur dass dieselbe keinen Stickstoff enthält.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber Zersetzungsprodukte von Proteinstoffen, M. Bleunard (*Compt. rend. 90, 612—614*). Wird die organische Substanz des Hirschhorns bei hoher Temperatur mit Bariumhydrat behandelt, so entstehen, unter Abspaltung von Ammoniak, Kohlensäure und

Oxalsäure, Amidosäuren („Glycoprotéine") von der Formel $C_nH_{2n}N_2O_4$, ähnlich denen, wie sie Schützenberger unter gleichen Bedingungen aus Eiweisskörpern erhalten hatte. Die aus Hirschhorn gewonnenen unterscheiden sich von letzteren durch ihren geringeren Gehalt an Kohlenstoff. Vorwiegend bildet sich ein Körper resp. ein Gemisch von Körpern der Formel $C_6H_{12}N_2O_4$. Bromwasser wirkt auf dieselben oxydirend ein nach der Gleichung

$$C_6H_{12}N_2O_4 + H_2O + Br_2 = 2\,BrH + C_6H_{12}N_2O_5.$$

Wird das Oxydationsprodukt nach Entfernung des Broms in wenig Wasser gelöst, so krystallisirt Glycocoll heraus, und in der Mutterlauge bleibt ein Körper der Formel $C_4H_7N_2O_3$, welcher durch Oxydation aus dem „Leucein" $C_4H_7N_2O_2$, entstanden sein soll.

C. Preusse.

Ueber die Abwesenheit der Gallensäuren im Blute nach dem Verschluss des Gallen- und des Milchbrustganges von Kufferath (*Arch. für Anat. u. Physiol. 1880, S. 92—94*). C. Preusse.

Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemische Verhältnisse der Gastropoden besonders von Dolium galea von Richard Maly (*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. LXXXI, S. 1—11*). In dem Sekret, welches Dolium galea ausspritzt, wird übereinstimmend mit früheren Forschern freie Schwefelsäure gefunden, im vorliegenden Falle 0.98 pCt. Schwefelsäure. Es löst Eiweiss weder in saurer, mit Salzsäure versetzter, noch in neutraler resp. alkalischer Lösung, auch übt es weder für sich, noch alkalisch gemacht eine lösende Wirkung auf Amylum: es steht somit zu den Verdauungsvorgängen in keiner Beziehung. — Ueber die Möglichkeit der Bildung freier Schwefelsäure aus Calcium- resp. Magnesiumsulfat wurden verschiedene Versuche angestellt, die zu positiven Resultaten nicht geführt haben. C. Preusse.

Ueber das normale Vorkommen von Kupfer in den Pflanzen, welche auf Felsen der Urgebirgsformation wachsen von Dieulafait (*Compt. rend. 90, 703—705*). In allen Pflanzen, welche auf Felsen des Urgebirges wachsen ist Kupfer in der Asche nachzuweisen, dagegen enthalten die auf reinem Kalkstein wachsenden Pflanzen keine Spur von Kupfer. Pinner.

Analytische Chemie.

Ueber eine Vorrichtung zur Messung hoher Temperaturen von J. M. Crafts und Fr. Meier (*Compt. rend. 90, 606—608*). Die Verfasser haben ihre Methode selbst mitgetheilt (*diese Berichte 862*).

Ueber die Bestimmung hoher Temperaturen von H. Sainte Claire Deville und L. Troost (*Compt. rend. 90, 727—730*). Verfasser beschreiben den von ihnen gebrauchten Apparat. Planer.

Ueber Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffach-Schwefelphosphor von W. Knecht (*Ann. Chem. Pharm. 202, 31—36*). Nach der Methode von V. Meyer und nach dem Vorgange von C. Graebe (diese Berichte XI, 1646) wurden die Dampfdichten verschiedener hochsiedender Verbindungen im Dampfe von Phosphorpentasulfid (530°) bestimmt. Zunächst wurde constatirt, dass die Ausdehnung des Wood'schen Metalls auch bis zu dieser hohen Temperatur regelmässig erfolgt (= 9.06).

	D gefunden	Berechnet
Triphenylbenzol von Engler und Heine	10.51	10.58
Isodinaphtyl von Smith	8.865	8.787
Dinaphtylketon von Kollarits und Merz	9.07	9.26
Tetraphenyläthan	11.65	11.55.

Planer.

Reaktionen wässriger Dimethylaminlösungen auf Metalllösungen von C. Vincent (*Bull. soc. chim. 33, 156*). Magnesium-, Beryllium-, Zirconium-, Eisen- und Aluminiumsalze gaben weisse Niederschläge, von denen letzterer im Ueberschuss von Dimethylamin löslich ist. Chromsalze gaben grünliche, oder graugrünliche, Mangansalze weisse und schnell sich bräunende, Cobalt- blaugraue, Nickelgrüne, Uran- gelbe, Cadmium-, Zinnoxydul-, Antimonigsaure-, Wismuth-, Blei- und Quecksilberoxydsalze weisse, in Dimethylamin unlösliche, Zink-, Zinnoxyd- und Silbersalze weisse, aber in Dimethylamin lösliche Fällungen. Kupfersalze gaben einen hellblauen, auf weiteren Zusatz der Base dunkelblau werdenden, aber ungelöst bleibenden Niederschlag; Quecksilberoxydsalze wurden schwarz, Palladium-, Gold- und Platinsalze braun resp. gelb gefällt; die drei letzteren Niederschläge lösten sich auf weiteren Zusatz von Dimethylamin.

Gabriel.

Ueber Aschenbestimmung in Steinkohlen und das Einäschern überhaupt von Fr. Muck (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 131*). Bei Aschenbestimmungen, namentlich der Steinkohle, wird empfohlen, vor dem Glühen sehr fein zu pulvern und sehr allmählich zu erhitzen, um das Decrepitiren und das Zusammenbacken zu verhindern. Um die Kohle vollständig zu verbrennen, was bei geringem Aschengehalt oft schwer gelingt, ist es räthlich, etwas Wasser oder besser Alkohol zuzusetzen. Man erkennt noch unverbrannte Theilchen leichter und sie verbrennen schneller, weil die vorher lockere Asche sich dann dicht an die Gefässwand anlegt. Chemische Vorgänge haben bei diesen Aschenbestimmungen nur selten Einfluss, es sei denn, dass viel Schwefel und nur wenig Kalk vorhanden ist. Bei überschüssigem Kalk

wird der Schwefel fast völlig zurückgehalten. Im Allgemeinen müssen die Aschenbestimmungen eine Uebereinstimmung von 0.1—0.2 pCt. zeigen. Betreffend die Einäscherung der Filter wird auf Bunsen's Rathschläge (*Zeitschr. anal. Chem. 8, 174*) hingewiesen und das völlige Trocknen der Niederschläge vor der Veraschung für unzweckmässig erklärt, indem gerade der Umstand, dass feuchte Filter im Anfang sehr langsam geglüht werden müssen, für die vollkommene Einäscherung des Papiers günstig ist. Auch das sorgfältige Abnehmen der Niederschläge vom Filter wird verworfen mit Ausnahme der Fälle, wo sich flüchtige Reduktionsprodukte bilden, da man sonst den durch Reduktion entstandenen Fehler leicht corrigiren kann. will.

Ueber Beseitigung grosser Mengen von Chlornatrium (und Chlorkalium) bei Mineralanalysen von Fr. Mack (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 140*). Um Chlornatrium, das sich bei der Aufschliessung mit Alkalicarbonat, oder bei der Fällung mit Natriumacetat etc. in den Lösungen so anhäuft, dass eine genaue Magnesiabestimmung unmöglich wird, wegzuschaffen, verdampft man zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit kalter, rauchender Salzsäure. Die alkalischen Chloride, welche darin schwer löslich sind, werden durch ein aus Glasstücken und Baumwolle gebildetes Filter abfiltrirt und mit rauchender Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Verdunsten des Filtrats bleibt mit nur sehr wenig fixem Alkali vermischtes Magnesiumchlorid zurück, das in wenig Wasser gelöst werden kann. Man hüte sich vor Anwendung bleihaltigen Glases, namentlich der meist bleihaltigen Glaswolle. will.

Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure nach Prof. Petermann von Brunner (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 141*). Man bereitet sich eine deutlich alkalische Lösung von Citronensäure in Ammoniak vom spec. Gew. 1.09. Von dieser verwendet man 100 ccm

auf 10 g Ammoniakuperphosphate
oder 5 - Superphosphate,
2 - Phosphate précipité.

Die abgewogene Düngermenge wird mit einem Theil der Citratlösung in einen Mörser gespült, gut zerrieben und mit dem Rest der Lösung in einen 500 ccm Kolben gebracht. Man erwärmt eine Stunde lang im Wasserbad auf 35°, füllt zur Marke auf und filtrirt. Nur die ersten Portionen gehen trübe durchs Filter, bald wird das Filtrat klar. Davon werden 50—100 ccm mit Chlormagnesium und Ammoniak gefällt und nach 6 Stunden filtrirt. will.

Ein maassanalytisches Bestimmungsverfahren der in Rohphosphaten und Superphosphaten enthaltenen Phosphorsäure mit Uran bei Gegenwart von Eisenoxyd von C. Mohr (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 150*). 2 g des feingepulverten Materials werden in

Salpetersäure in Siedhitze oder bei Superphosphaten in oft erneuerten kleinen Mengen von Wasser gelöst, und auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der filtrirten Lösung werden mit essigsaurem Natron versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Hierauf lässt man die essigsaure Uranoxydlösung zufliessen, indem man allmählich bis zum Kochen erwärmt und setzt, noch ehe die Ausfällung vollendet ist, etwas gelbes Blutlaugensalz zu. Das phosphorsaure Eisenoxyd wird zersetzt, das Eisenoxyd wird als Ferrocyaneisen mit dem phosphorsauren Uranoxyd gefällt, während die Phosphorsäure gelöst wird. Wenn ein Tropfen der Lösung mit Ferrocyankalium keine Färbung mehr giebt, ist alles Eisenoxyd gefällt. Man fährt dann mit dem Zusatz der Uranlösung fort, bis die rothe Färbung mit Blutlaugensalz eintritt. Die Endreaktion ist nicht vergänglich, wie oft bei dem gewöhnlichen Verfahren der Titrirung der Phosphorsäure mit Uran, und hinlänglich genau, zumal wenn man Lösungen von 0.1—0.4 ccm Uranlösung in 30 ccm essigsaurem Natron und etwas Blutlaugensalz vorräthig hat, zum Vergleich mit der Färbung der untersuchten Lösung nach Beendigung der Reaktion, so dass man einen kleinen Ueberschuss der Uranlösung danach abschätzen und in Abzug bringen kann. wiu.

Eigenschaften des Bicalciumphosphats von A. Millot (*Bull. Soc. chim. 33, 194*). Bicalciumphosphat mit 5 Aequivalenten Krystallwasser löst sich nach Verlauf einer Stunde in basischem Ammoniumcitrat; bei 115° getrocknet, verliert das Kalksalz sein Krystallwasser und löst sich alsdann viel schwieriger, nämlich nach ca. 12 Stunden; bei längerem Aufbewahren findet ebenfalls ein Wasserverlust statt, desgleichen beim Kochen mit Wasser, wobei ausserdem die Flüssigkeit sauer wird, indem saures Calciumphosphat in Lösung geht, während gleichzeitig unlösliches Tricalciumphosphat entsteht. Diese Umwandlung erstreckt sich auf die ganze Menge des Bicalciumsalzes, wenn man die saure Reaktion der Lösung durch Calciumcarbonat z. B. beständig abstumpft. Siedende Lösungen von Natriumphosphat, Chlorcalcium und Essigsäure geben Bicalciumphosphat mit 1 Aequivalent Wasser (mit wenig Tricalciumphosphat); mit einer kalten Mischung derselben Lösungen erhält man Bicalciumphosphat mit 5 Aequivalenten Wasser. Gabriel.

Ueber das Zurückgehen der in Ammoniumcitrat löslichen Phosphate von A. Colson (*Bull. Soc. chim. 33, 153*). Verfasser spricht die Ansicht aus, dass der Rückgang der in Ammoniumcitrat löslichen Phosphate (er betrug im angeführten Fall 10—15 pCt. in 15 Tagen) aus dem Gehalt der aufgeschlossenen Phosphorite an freier oder mit Eisenoxyd resp. Thonerde verbundener Schwefelsäure zu erklären sei, welche mit Kalk zu Gyps zusammentrete; letzterer entziehe den assimilirbaren Phosphaten Wasser, wobei sie ihre Löslichkeit in Ammoniumcitrat einbüssten. Diese Erklärung stützt der Verfasser

auf Versuche und sieht sie ferner dadurch bestätigt, dass die mit Phosphorsäure aufgeschlossenen Phosphorite viel geringeren und langsameren Rückgang als die mit Schwefelsäure aufgeschlossenen erleiden.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der zurückgegangenen Phosphorsäure von C. F. Meyer (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 145*).

1) Process des Zurückgehens.

Um die Wagner'sche Ansicht zu prüfen, wonach das sog. Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphaten in der Weise erfolgt, dass schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Thonerde unter dem Einfluss des einbasischphosphorsauren Kalks, saures Eisen- und Thonerdephosphat bilden und diese beiden Verbindungen einen unlöslichen, aus Eisenoxyd, Kalk, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlag im Superphosphat bewirken, wurden Lösungen von einbasischphosphorsaurem Kalk von verschiedener Concentration mit neutralem, schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt. Verdünnte Lösungen gaben sofort einen starken Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, concentrirte nur beim Erhitzen. Schwefelsaure Thonerde verhält sich ebenso, nur entsteht in der Kälte auch bei starker Verdünnung kein Niederschlag. Hiernach ist ein Zurückgehen der Phosphorsäure schon während des Aufschliessens in der Reaktionswärme wahrscheinlich. Das später eintretende langsame Zurückgehen während der Aufbewahrung des Superphosphats kann nur erklärt werden durch Einwirkung von dreibasischphosphorsaurem Kalk, einbasischphosphorsaurem Kalk und schwefelsaurem Eisenoxyd aufeinander, indem aus einbasisch- und dreibasischphosphorsaurem Kalk 2 Moleküle zweibasischphosphorsaurer Kalk entstehen und dieser sich mit Eisensulfat zu Gyps, Eisenphosphat und Schwefelsäure umsetzt.

2) Trennung der Ortho- und Pyrophosphorsäure.

Pyrophosphorsaures Ammoniak giebt mit essigsaurem Ammoniak oder Natron und salpetersaurem Uranoxyd eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten das gebildete Salz zum Theil wieder ausscheidet. Magnesiamixtur giebt keine Fällung. Pyrophosphorsaurer Kalk wird durch essigsaures Ammoniak fast vollständig gefällt. Die Lösung desselben, mit citronensaurem Ammoniak und Chlorammonium versetzt, giebt mit Magnesiamixtur und Ammoniak keine Fällung. Durch Erhitzen mit essigsaurem Ammoniak und salpetersaurem Uranoxyd war nur schwierig, mit essigsaurem Natron keine vollständige Lösung zu erzielen. Weitere Versuche sollen zeigen, ob sich durch diese Reaktionen eine quantitative Trennung der Pyro- und Orthophosphorsäure erreichen lässt.

Will.

Untersuchungen über das Zurückgehen der Phosphorsäure in den zur Düngung bestimmten Superphosphaten v. A. Millot (*Bull. Soc. Chim. 33, 99*). Verfasser hat in einer früheren Arbeit über Superphosphate das „Zurückgehen" der löslichen Phosphate (d. h. den allmählichen Uebergang der anfangs löslichen Phosphate in den unlöslichen Zustand) auf die Bildung von Eisen- und Aluminiumphosphaten zurückgeführt; neben letzteren Salzen fand sich nur dann Bicalciumphosphat, wenn eine zur völligen Aufschliessung der Phosphorite unzureichende Säuremenge in Anwendung gebracht worden war. Allein auch die Gesammtmenge der in Wasser löslichen, sowie in Eisen-, Aluminium- und Bicalciumphosphaten enthaltenen Phosphorsäure — alle diese Salze lösen sich in basischcitronensaurem Ammonium — zeigt beim Trocknen gewisser Superphosphate nach einiger Zeit ebenfalls einen Rückgang. Derselbe betrug bei den untersuchten Superphosphaten mit grösserem Gehalt an Sesquioxyden nur 3—5 pCt. der Gesammtphosphorsäure; er steigt jedoch, auch wenn keine Sesquioxyde vorhanden sind, bei Zusatz von Kreide auf 30 pCt., insofern sich die Oberfläche der Kreidepartikelchen in Bicalciumphosphat, die tieferen Schichten dagegen in Tricalciumphosphat verwandeln. Die Frage, ob die in Superphosphaten auftretenden freien Sesquioxyde (Thonerde und Eisenoxyd), der Kreide ähnlich, ein Zurückgehen der Phosphorsäure bewirken können, wird vom Verfasser dahin beantwortet, dass dies bei einem Eisenoxydgehalt von 5 pCt. aufwärts, nicht aber bei Thonerde der Fall sei: Eisenoxyd bildet nämlich in Berührung mit einer Lösung von Phosphorsäure oder von saurem Calciumphosphat ein in Ammoniumcitrat unlösliches, basisches Eisenphosphat (eventuell neben Bicalciumphosbat), während die sämmtlichen Thonerdephosphate in jenes Lösungsmittel eingehen. Gabriel.

Bestimmung des Harnstoffs mittelst der Hypochlorite oder -bromite der Alkalien v. Ad. Fauconnier (*Bull. Soc. Chim. 33, 103*). Der auf Zusatz von Alkalihypobromit (-chlorit) aus Harnstoff entwickelte Stickstoff beträgt nur $\frac{34}{37}$ der im Harnstoff enthaltenen Menge. Nach Méhu erhält man dagegen die theoretische Menge, wenn der Lösung Rohrzucker oder Glucose hinzugefügt wird, was Esbain bestreitet. Verfasser findet Glucose wirksam (gefunden 36.95 ccm Stickstoff, berechnet 37.15 ccm pro Decigramm Harnstoff) und verwirft den Rohrzucker (gefunden 34.06 Stickstoff, berechnet 37.15); das Deficit an Stickstoff findet sich als Nitrat in der alkalischen Lösung. Die Wirksamkeit der Glucose beruht nach dem Verfasser wahrscheinlich darin, dass sie die entstehende Salpetersäure nach Massgabe ihrer Bildung zu Stickstoff reducirt. — Andere reducirende, organische Substanzen (z. B. Alkohol, Schwefelnatrium) an Stelle der Glucose erfolgreich anzuwenden, misslang. Wie aus Harnstoff, wird aus Ammoniaksalzen durch Hypochlorit (-bromit) Stickstoff abgespalten, aber eben-

falls nicht die ganze Menge: 20.83 ccm berechnet, 19.91 ccm gefunden pro Decigramm Chlorammonium; bei Gegenwart von Alkohol dagegen 20.74 ccm Stickstoff. Gabriel.

Einfluss der Zuckerarten auf die Harnstoffbestimmung von Jay (*Bull. Chim. 33, 105*). Verfasser untersucht zunächst das Verhalten von Zuckerlösungen gegen Hypobromit: es ergiebt sich, dass Rohrzucker keine, Invertzucker geringe, aber bemerkenswerthe Gasmengen liefert, letzterer daher bei Harnstoffbestimmungen zu verwerfen sei. Verfasser findet ferner durch Beobachtung an Harnstofflösungen die mit verschieden concentrirten Zuckerlösungen in wechselnden Mengen versetzt wurden, dass das Volum des auf Zusatz von Kaliumhypobromit entwickelten Gases je mit der Concentration der Zuckerlösungen wechselt, ohne dass dieser Wechsel der Zuckermenge proportional wäre. Das Verhältniss zwischen Zucker und Harnstoff muss 265 : 1 sein, wenn man ein der theoretischen Menge des Stickstoffs entsprechendes Gasvolumen erzielen will. Gabriel.

Ueber die volumetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Bariumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd von Armand Bertrand (*Bull. soc. chim. 33, 148*). Ist enthalten in Mon. scient. 1880, 207 (S. *Berichte XIII, 579*).

Massanalytische Werthbestimmung der Bleimennige von Lux (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 153*). 2.07 g Mennige werden in einer Porcellanschale mit 20—30 ccm verdünnter Salpetersäure erwärmt, wodurch sie rasch in sich lösendes Bleioxyd und ungelöstes Bleisuperoxyd zerlegt werden. Man setzt 50 ccm einer $\frac{1}{5}$ Normal-Oxalsäure zu und erhitzt zum Sieden. Das Bleisuperoxyd wird zersetzt nach der Gleichung $PbO_2 + C_2H_2O_4 = PbO + 2CO_2 + H_2O$. In der siedenden Flüssigkeit wird nun die überschüssige Oxalsäure mit $\frac{1}{5}$ Normal-Chamäleon-Lösung titrirt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter von 50 abgezogen, giebt in Procenten das als Superoxyd vorhandene Blei. Die Zersetzung der Oxalsäure durch Chamäleon geht in rein salpetersaurer Lösung im Anfang sehr langsam vor sich. Man setze deshalb gleich 5—10 ccm der Chamäleonlösung zu und betrachte die Titration als beendet, wenn die durch 2 Tropfen der Lösung bewirkte Färbung in einer halben Minute nicht völlig verschwindet. Die Flüssigkeit wird dann nach Entfärbung mit Oxalsäure mit Ammoniak bis fast zur Neutralisation, dann mit essigsaurem Ammoniak versetzt und mit Chromatlösung (14.761 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l) titrirt. Man erhält so den Gesammtbleigehalt in Procenten nnd kann nun die Zusammensetzung der Mennige leicht berechnen. Die Bestimmung des Gesammt-Bleigehalts könnte durch Gegenwart von Bariumcarbonat ungenau werden. Man kann dasselbe leicht nachweisen durch Fällen der salpetersauren Lösung der Mennige mit Schwefelsäure und Behandlung

des Niederschlags mit weinsaurem Ammoniak, wobei das Bariumsulfat zurückbleibt. Will.

Ueber direkte Bestimmung des Sodagehaltes in Pottaschen von A. van Hasselt (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 156*). Chlornatrium ist in concentrirter Salzsäure sehr wenig löslich. Ein Chlorkaliumgehalt der Salzsäure vermehrt die Löslichkeit nicht. Chlorkalium ist merklich löslicher. Diese Erfahrungen gestatten folgende Methode zur Bestimmung des Natriumgehalts der Soda: 5 g Pottasche werden in 50 ccm Wasser gelöst und filtrirt. 10 ccm der Lösung werden mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wird in eine Flasche gegeben, die etwas über 100 ccm fasst. Der Rand der Flasche ist abgeschliffen und kann mit einer kleinen Glasröhre, die oben durch einen Kautschukstopfen geschlossen ist, durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verbunden werden. Die Chloride werden in der Flasche mit 100 ccm Salzsäure von 1,18 sp. G., die mit NaCl gesättigt ist, übergossen, umgeschüttelt und nachdem das Röhrchen aufgesetzt ist, umgekehrt. Das Chlornatrium setzt sich in letzterer ab, man schliesst den Quetschhahn und hat dann nur den Inhalt des Röhrchens durch ein gewogenes Asbest-Filter zu filtriren, mit der concentrirten Salzsäure auszuwaschen, bei 150° zu trocknen und zu wägen. Will.

Ueber Auffindung und Bestimmung des Arsens von T. D. Boeke (*Chem. News. 41. 177*). Um das Arsen in organischen Verbindungen zu bestimmen, wird empfohlen, nach dem Zerstören der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali das gelbe Filtrat mit Na_2CO_3 zu sättigen, die Flüssigkeit bis zum Auskrystallisiren des Chlornatriums abzudampfen, nochmals zu oxydiren, zu filtriren, wenn dies nöthig ist und mit Ammoniak zu übersättigen. Auf Zusatz von Magnesiamixtur fällt alles Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia aus. Der Niederschlag kann Phosphorsäure und etwas Calciumsulfat enthalten. Man löst ihn wieder in verdünnter Schwefelsäure, reducirt die Arsensäure durch Natriumsulfit und fällt nach dem Austreiben der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff. Will.

Dauer der Nachweisbarkeit des Phosphors bei Vergiftungen von L. Medicus (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 164*). Es gelang 23 Tage nach der Vergiftung im schon stark verwesten Körper eines Huhns den Phosphor in dem Mitscherlich'schen Apparate nachzuweisen. Will.

Schneller Nachweis der Aloë in Elixiren, Liqueuren und Bier von H. Bornträger (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 165*). Man schüttelt die Probe mit dem doppelten Volum Benzol aus und behandelt darauf dasselbe mit Ammoniak. Bei Gegenwart von Aloë färbt es sich sofort schön violett-roth. Will.

Analysen einiger Biere von E. Schrader (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 167*). Der Verfasser giebt einige Rathschläge für die Kohlensäurebestimmung im Biere und einige Analysen von Königsberger Bieren. Will.

Zur Butterprüfung von L. Medicus und G. Scherer (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 159*). Mittelst der Reichert'schen Methode der Untersuchung des Butterfetts, welche bei nochmaliger Prüfung gute Resultate fieferte, wurde constatirt, dass beim Erstarren geschmolzenen Butterletts eine Entmischung in der Weise vor sich geht, dass die höher schmelzenden Fettsäuren sich zuerst abscheiden an den Stellen, die am raschesten erkalten. Daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, bei Butterproben vor der Analyse gut durcheinander zu mischen, um wirkliche Durchschnittsproben zu erhalten. Im Anschluss wird eine Tabelle über den Gehalt verschiedener Fette an flüchtigen Fettsäuren mitgetheilt. Will.

Einfacher Extraktionsapparat von L. Medicus (*Zeitschr. anal. Chem. 10, 163*). Ein Kolben mit durchbohrtem Stopfen, durch den eine mit Kühler verbundene Glasröhre geht, enthält die Extraktionsflüssigkeit. Ein Trichterröhrchen, das die zu extrahirende Substanz enthält, ist durch Platindrähte, die durch den Stopfen gehalten werden, so im Kolben aufgehängt, dass beim Erhitzen die im Kühler condensirte Flüssigkeit in dasselbe zurückfliesst. Will.

Eine neue Gasgebläselampe von J. Schober (*Zeitschr. anal. Chem. 19, 170*). Die sonst zur Regulirung dienenden Hähne sind durch eine leicht bewegliche Hülse ersetzt, was eine bequemere Aenderung der Flamme und eine billigere Darstellung des Apparates gestattet. Will.

---

265. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Adolf Rose in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung von kaustischem Baryt aus Schwefelbarium. (D. P. No. 9828, v. 7. Juni 1878.) Das aus Schwerspath reducirte Schwefelbarium wird mittelst Wasser und Dampf in möglichst concentrirte Lösung gebracht. Wenn in einem der systematisch angeordneten Auslaugegefässe die Lauge in nicht sehr concentrirtem Zustande längere Zeit auf 50—60° erwärmt wird, so wird fast gänzlich Bariumhydroxyd und höher geschwefeltes Schwefelbarium gebildet. Aus der concentrirten heissen Lösung krystallisirt der Aetzbaryt, mit etwas Schwefelbarium verunreinigt In der Lösung desselben wird letzteres durch eine Auflösung von Zinkoxyd und Zink in Aetzbaryt und Schwefelzink umgewandelt. Dieses wird filtrirt, getrocknet, geglüht und in Wasser abgeschreckt. Aus der Lösung gewinnt man durch Eindampfen eine Krystallisation

von Barythydrat und benutzt die Mutterlauge davon zur Auflösung von Zinkoxyd.

Wenn man das Schwefelbarium nur warm auflöst, ohne dasselbe längere Zeit bei verschiedener Concentration mit Wasserdämpfen in Berührung zu lassen, so erhält man wesentlich einfach Schwefelbarium und infolge dessen bei obiger Behandlung hauptsächlich Schwefelzink und wenig Aetzbaryt.

Carl von Petraeus in Philadelphia. Fabrikation von Aluminiumsulfat. (V. St. P. 225300 v. 29. November 1879.) Der Erfinder behandelt die Lösung des eisenhaltigen Aluminiumsulfats mit Sulfiden der Alkalien oder alkalischen Erden. Nach einem zweiten Patent (V. St. P. 225302 v. 12. December 1879) benutzt der Erfinder zur Reduktion des im Aluminiumsulfat enthaltenen Eisenoxyds metallisches Blei (!), das durch Einblasen von Dampf in geschmolzenes Blei fein zertheilt ist, oder durch Fällen von Bleilösung mittelst Zink in schwammförmigem Zustand erhalten ist.

Albert Stearns in Brooklyn. Fabrikation von Carbonaten und Bicarbonaten. (V. St. P. 224240 v. 7. October 1879.) Um überhaupt chemische Stoffe mit Gasen zu sättigen, formt der Erfinder aus denselben Blöcke, die mit zahlreichen Perforationen versehen sind, und setzt sie dann der Einwirkung des Gases aus.

Theodor Fleitmann in Iserlohn. Verfahren zur Herstellung zinkhaltigen Nickels. (D. P. 9405 v. 6. September 1879. Ein Gemisch von Zinkoxyd und Nickeloxyd wird reducirt. Das Zink verflüchtigt sich dabei nicht vollständig, sondern tritt bis zu 10 pCt. in das Nickelmetall. Das Oxydgemisch wird entweder durch Fällen eines Gemisches von Nickel- und Zinklösung hergestellt, oder durch Glühen von schwefelsaurem oder ozalsaurem Nickel und Zink.

J. Berger Spence in London. Verarbeitung metallischer Sulfide. (Engl. P. 2006 v. 20. Mai 1879.) Während im E. P. 1855/1879 die Sulfide geglüht, dann mit Schwefelsäure behandelt und wiederum geglüht werden (vgl. diese Berichte S. 941) vermeidet der Erfinder jetzt die Calcination, indem er das höchst feine Pulver der Erze mit Schwefelsäure kocht. Bei Anwendung verdünnter Säure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, bei Anwendung concentrirter schweflige Säure, beim Erhitzen in Retorten auch Schwefel. Die aus Erzen, welche wesensentlich aus Bleisulfid und Zinksulfid bestehen, erhaltenen Sulfate werden fein gepulvert als Farbe benutzt.

Gebr. Ramdohr in Wansleben bei Teutschenthal. Verfahren zur Entchlorung des Chlormagnesiums behufs Herstellung feuerfesten, basischen Ofenmaterials. (D. P. v. 19. August 1879.) Aus Chlormagnesium, Thon und Eisenstein werden Ziegel geformt, die mit oxydirender Flamme oder auch unter Einleitung über-

hitzten Wasserdampfes gebrannt werden, wobei sich Magnesia bildet. Diese (längst bekannte) Reaction benutzen die Erfinder um ein stark magnesiahaltiges Material zur Ausfütterung von Schmelzöfen zu erhalten.

Wwe. Romain Joly in Elboeuf. Anwendung des Chloraluminiums, Chlorzinks und Chlormagnesiums zum Zweck der Verkohlung vegetabilischer, der Wolle und wollenen Geweben beigemengten Körper. (D. P. 9263 v. 12. Februar 1879.) (Die genannten Stoffe sind alle schon zum Entkletten der Wolle angewandt worden; in Beziehung auf Chlormagnesium, vgl. A. Frank, D. P. 2301, vgl. auch Wagn. Jahresber. 1878, S. 1024.

Jul. Athenstädt in Bad Essen. Verfahren zur Darstellung von essigsaurer-weinsaurer Thonerde als antiseptisches Mittel. (D. P. 9790 v. 24. November 1879.) Essigsaure Thonerde lässt sich nicht in fester Form herstellen und scheidet beim Aufbewahren ein basisches unlösliches Salz aus. Eine Verbindung, die ebenso wie das Thonerdeacetat als mildes Adstringens wirkt, ist das vom Erfinder dargestellte Präparat, welches leicht in festem pulvrigen oder gummiartigen Zustand entweder durch Auflösen von basisch-essigsaurer Thonerde in Weinsäure oder durch Vermischen von Thonerdeacetatlösung mit Weinsäure und Abdampfen zu erhalten ist. Die quantitative Zusammensetzung ist nicht constant.

Victor von Ofenheim in Wien. Verfahren, Ozokerit, naturgelbes Ceresin, Paraffin, Petroleum, Stearin und andere Fettstoffe unter Anwendung von Thonerde-, Eisen-, Mangan- und Magnesia-Hydraten zu bleichen. (D. P. 9291 v. 21. August 1879.) Der Ozokerit wird auf 170°—200° erhitzt und die geschmolzene Masse mit etwa 20 pCt. der obengenannten Hydrate versetzt. Nach 1 Stunde lässt man absitzen, zieht die Flüssigkeit ab und behandelt sie wiederum mit den entfärbenden Hydroxyden. Dies wird mehrmals wiederholt. Die Rückstände werden mit Wasserdampf behandelt, um das daran haftende Ceresin zu entfernen und die Hydrate wieder brauchbar zu machen.

Ludw. Danckwerth: Friedr. Sanders in St. Petersburg, Verfahren zur Herstellung einer künstlichen Kautschukmasse. (D. P. No. 9620 vom 18. Juni 1879) Die Masse besteht aus gleichen Gewichtstheilen Holz- und Kohlentheeröl, Hanföl und Leinöl, denen geringe Mengen Ozokerit, Wallrath und Schwefel zugesetzt werden.

William Garton in Southampton. Neuerungen in der Stärkefabrikation mit Wiedergewinnung des dabei verwendeten Ammoniaks. (D. P. No. 9096 vom 2. September 1879.) Reismehl und dergl. wird zunächst auf 79 bis 89° erhitzt, um alle Luft

auszutreiben, sodann mit kaltem Wasser versetzt. Diesem wird Ammoniakwasser (2 pCt. Ammoniak auf das Reisquantum) zugesetzt; es erfolgt dann die Digestion in geschlossenem Gefässe auf 90°. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit von dem Reis getrennt. Die ammoniakalische Lösung wird durch eine Säure gesättigt, um die extrahirten stickstoffhaltigen und Fettstoffe zu gewinnen, welche ein werthvolles Nebenproduct bilden. Aus der Lösung gewinnt man das Ammoniaksalz oder stellt wieder Ammoniak dar.

Fr. W. Marquardt in Hannover. Verfahren der Hefebereitung (D. P. 9534 v. 19. September 1879. Die Eiweissstoffe der Malzkeime werden mittelst angesäuerter Glucose oder Melasse oder auch mittelst angesäuerten Wassers vollständig in Peptone verwandelt und extrahirt; sie dienen zur Bereitung von Presshefe.

Thomas B. Stillman in Plainfield, No. 7 und Eastern Electrical Manufacturing Comp. in Middletown, Conn. Fabrikation von Stickstoffgas. (Ver. St. P. 225730 v. 17. Januar 1880.) Die Erfinder entfernen den Sauerstoff aus dem Gas (mit Sauerstoff vermischtem Stickstoff?), indem sie dasselbe durch geschmolzenes, in einem geschlossenen Gefässe befindliches Natrium oder Kalium (!!) leiten.

Charles O'Connor in Brooklyn. Fabrikation unentzündbaren Papiers. (Ver. St. P. 225858 v. 8. September 1879.) Ungeleimtes Papier wird mit Wasserglaslösung getränkt.

Thom. E. Wilkins, London. Conservirung von Butter. (Ver. St. P. 226467 v. 3. December 1874.) Der Butter wird Metaphosphorsäure eingeknetet.

Spormann in Hamburg. Verfahren zur Behandlung ranzig gewordener Butter. (D. P. 9483 v. 2. October 1879.) Die Butter wird mit Kalkwasser geknetet.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Mai 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. Mai 1880.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. H. Weiske, Docent a. d. Kgl. Akademie zu Proskau in Schlesien;

Walter Stanley Armitage, Charles Robert Bunn Dela Salle, } Hofwyl bei Bern, v. Fellenberg's Institut;

Alf. Fischesser, Dornach bei Mühlhausen im Elsass;

Dr. Carl Mensching, Josef v. Arx, Eugen Rüf, } Univ.-Laborat. Genf;

O. Gastell, Place Grenus, Genf;

Carl Lintner, Assistent, Erlangen, Chem. Univ.-Laborat.;

P. Ebert, Gr. Klausstrasse 17, H. Biedermann, Premier-Lieut. a. D., Wuchererstrasse 4, } Halle a. S.;

Jacobson, stud. chem., Berlin W., Matthäikirchstr. 6;

Dr. Adolf Koch, Polefield, Blackley near Manchester;

Fritz Machenhauer, Assistent a. chem. Laborat. d. Owens College, Manchester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Michael Wüsten, Bonn, Markt 26 (durch O. Wallach und H. Klinger);

Arthur Kyber, Fabrikbesitzer, Dresden, Josephinenstr. 1, II (durch R. Schmitt und W. Hempel);

Dr. Skalweit, Vorstand des städt. Gesundheitsamts zu Hannover (durch C. Scheibler und F. Tiemann);

Carl Bennert, A. Koelliker, Arthur Meyer, A. Roques, } Chem. Institut, Strassburg im Elsass (durch R. Fittig und G. Schulz);

Edward H. Rennie, Seaford Lodge, 38 Maida Vale, A. G. Perkin, Royal School of Mines South Kensington Museum; B. H. H. Hooker, New Surrey, } London (durch W. Hodgkinson und A. Greenaway);

Prof. B. Spica, Padua, Laborat. Chimico de l'Università (durch R. Schiff und A. Pinner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Astrophysikalisches Observatorium zu Potsdam, Publicationen des. — I. Band. Potsdam 1879. (Von der Direction.)

Polytechnisches Notizblatt. 1880. No. 9 und 10. (Vom Herausgeber.)

Juvalta, Nicolaus. Ueber Oxydationsprodukte der Caprylsäure. Inaug.-Diss. Chur 1879. (V.)

Willgerodt, C. Ableitung, systematische Entwicklung und Construction der Kohlenstoffkerne. Freiburg i./B., 1880. (V.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

267. F. V. Spitzer: Zur Kenntniss der Campherchloride.

[Die ausführliche Abhandlung wurde der Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien am 8. April 1880 vorgelegt.]

(Eingegangen am 15. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Abhandlung über diesen Gegenstand (Sitzb. d. kais. Ak. d. Wiss. 1878, Ann. d. Ch. 196, 259, diese Berichte XI, 1818) konnte festgestellt werden, dass die Produkte, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher entstehen, von der Menge des zur Reaktion angewandten Phosphorchlorides, besonders der dabei eingehaltenen Temperatur beeinflusst werden. Wenn die Reaktion zur Vermeidung jeder Temperaturerhöhung unter Abkühlung ausgeführt wird, so tritt keine Salzsäure auf und es entsteht ein reines, homogenes, bei 155—155.5° C. schmelzendes Campherdichlorid,

$C_{10}H_{16}Cl_2$, nahezu in der theoretisch berechneten Menge, dessen Darstellung und Eigenschaften in der erwähnten Abhandlung beschrieben wurden. Gegenstand der folgenden Arbeit war es, festzustellen, ob das nach Pfaundler aus 1 Molekül Campher und 2 Molekülen Phosphorpentachlorid dargestellte, niedrig schmelzende Produkt ein isomeres Campherchlorid enthält. Andererseits wurde versucht, das Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, welches nach Pfaundler durch Erwärmen von gleichen Molekülen Campher und Phosphorpentachlorid entstehen soll, zu gewinnen. Die Resultate dieser und der vorhergehenden Arbeit, in welchen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter mannigfach geänderten Umständen untersucht wurde, haben ergeben, dass die von Pfaundler als bei 70° C. schmelzendes Campherdichlorid und als bei 60° C. schmelzendes Camphermonochlorid beschriebenen Körper blosse Gemenge sein dürften und dass das Hauptprodukt wohl unter allen Umständen das von mir beschriebene bei 155—155.5° C. schmelzende Campherdichlorid ist. Bringt man gleiche Moleküle Campher und Phosphorchlorid zur Einwirkung, so erhält man es gemengt mit unverändertem Campher. Wendet man einen grösseren Ueberschuss von Phosphorpentachlorid an und erwärmt, so mischen sich Chlorsubstitutionsprodukte bei. Wenn die Reaktion unter Erwärmen ausgeführt wird, tritt zudem theilweise Abspaltung von Salzsäure ein, unter Bildung einer chlorärmeren Verbindung als $C_{10}H_{16}Cl_2$. Aus derartigen Gemengen konnte durch fraktionirtes Umkrystallisiren die Isolirung der einzelnen Bestandtheile nicht erzielt werden. Camphermonochlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, konnte weder aus den Produkten, welche direkt mittelst Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher unter Erwärmung entstehen, noch aus denen, welche aus reinem Campherdichlorid unter Abspaltung von Salzsäure durch Erhitzen mit Wasser oder Anilin erhalten werden, isolirt werden.

Wien, Laboratorium d. Prof. Lieben, im Mai 1880.

---

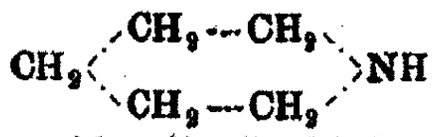
268. August Bernthsen: Ueber das Verhalten des Succinimids gegen Phosphorpentachlorid und gegen Zinkstaub.

[II. Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

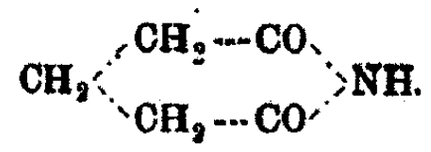
(Eingegangen am 16. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im eben erschienenen Heft dieser Berichte, S. 877 enthaltene Mittheilung von Ch. A. Bell: „Einwirkung von Zink auf Succinimid“ nöthigt mich zur folgenden vorläufigen Mittheilung, durch welche ich mir das Recht zur Fortsezung meiner Versuche sichern möchte.

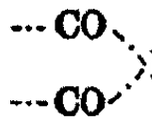
Das Piperidin $C_5H_{11}N$ besitzt, wenn die für jetzt wahrscheinlichste Formel

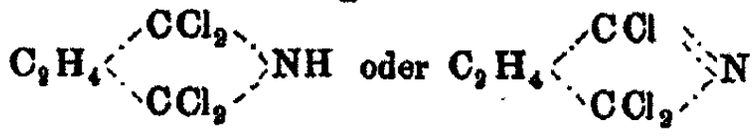


seiner Constitution entspricht, dieselbe Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wie das Imid der normalen Brenzweinsäure (Glutarsäure),

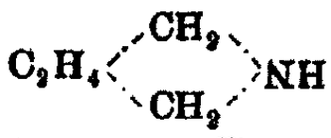


Gelingt es den Sauerstoff des letzteren gegen Wasserstoff auszutauschen, so wird dadurch wahrscheinlich die Synthese des Piperidins ausgeführt sein.

Ich habe zunächst beim Succinimid, dem leichter zugänglichen Homologen des Glutarimids, mit Hrn. C. Buch zu studiren begonnen, in welcher Weise der Atomcomplex  sich reduciren lässt. Sowohl durch Darstellung eines Succinimidchlorids



und Reduktion desselben, als auch durch Destillation von Succinimid mit Zinkstaub u. s. w. kann man zu einer dem Piperidin homologen Base



oder einer entsprechenden, wasserstoffärmeren Base (z. B. Pyrrol) zu gelangen hoffen.

1) Wird trockenes Succinimid in Portionen von je 5 g mit gepulvertem Phosphorpentachlorid (je 20 g) zusammengebracht, so erfolgt eine Einwirkung unter Salzsäureentwickelung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, lebhaft aber beim Erwärmen. Nach beendigter Reaktion, während welcher die Temperatur 50 — 55° nicht überschritt, resultirte eine dünne, schwärzlich grüngefärbte Flüssigkeit. Auf Zusatz von Petroläther entsteht ein dunkler, dickflüssiger Niederschlag, der allmälig etwas krystallinisch wird. Aus dem abgegossenen Petroläther schiessen beim Stehen schöne, flache Prismen an, denen noch etwas dunkles Oel anhaftet; sie lassen sich aus heissem Benzol umkrystallisiren und erreichen dann eine Länge von 1 cm; neben ihnen wird wieder etwas braunes, mit Wasser mischbares Oel ausgeschieden. Diese Krystalle, deren Prismenflächen einen etwas schiefen Winkel mit einander bilden und durch anscheinend gerade aufgesetzte Hemidomen begrenzt sind, schmelzen nach vorherigem

Erweichen bei etwa 145—148°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen sofort krystallinisch und scheint beim Erhitzen theilweise unzersetzt zu destilliren, während ein Theil unter Salzsäureentwickelung verkohlt. Sie enthalten Chlor und bilden beim Erhitzen mit Wasser auf Zusatz von Silbernitrat reichlich Chlorsilber. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt ein ammoniakähnlicher Geruch auf; beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd aber entsteht anscheinend kein Succinimidquecksilberchlorid, sondern allmälig ein mikrokrystallinischer Niederschlag.

Das Verhalten des aus dem Reaktionsprodukt durch Petroläther gefällten Oels deutet darauf hin, dass es ausser dem obigen noch ein anderes vom Succinimid sich ableitendes, vielleicht flüssiges Chlorid enthält. (Nach dem Kochen mit Wasser lassen sich Bernsteinsäure und Salzsäure nachweisen.)

Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass destillirte Jodwasserstoffsäure (127°), ebenso wie eine gesättigte Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig, auf das, resp. die Chloride energisch unter Jodausscheidung einwirken. Beim Erhitzen mit letzterer und rothem Phosphor resultirte eine dicke, braune Lösung, aus welcher eine basische Substanz gewonnen wurde, die mit Salzsäure weisse Nebel giebt, sich darin löst, mit Platinchlorid und mit Goldchlorid Niederschläge giebt und von Pyrrol verschieden ist.

2) Wird Succinimid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome in Verbrennungsröhren der trockenen Destillation unterworfen (je 15 g auf 220 g Zinkstaub), so resultirt eine geringe Menge eines gelblichen Oels und einer wässrigen Schicht neben gasförmigen Substanzen. Das Destillat riecht wie Tabaksaft, giebt mit Salzsäure starke Nebel, und bräunt sich an der Luft. Die salzsaure Lösung des Oels giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid sich schnell schwärzende Niederschläge, färbt sich beim Stehen schmutzigroth und setzt — sofort beim Erwärmen — eine bräunliche, amorphe Substanz ab (Pyrrolroth). Ein Tannenspahn, mit Salzsäure befeuchtet und über das Destillat gehalten, färbt sich intensiv roth, die alkoholische Lösung des letzteren wird durch Quecksilberchlorid flockig gefällt. Es liegt mithin Pyrrol vor, wie dies Ch. A. Bell bei Anstellung desselben Versuchs gefunden hat. Auch er beobachtet „andere basische Substanzen“. Letztere schwärzen nach dem Entfernen des Pyrrols Platinchlorid und Goldchlorid nicht mehr; ihre Menge ist offenbar eine sehr geringe.

Nach Analogie der Pyrrolbildung könnte aus Glutarimid und Zinkstaub eine dem Pyrrol homologe Base entstehen, welche im Wasserstoffgehalt zwischen Pyridin und Piperidin stehen und denselben Kohlenstoff — Stickstoffkern enthalten würde.

Ich werde mit Hrn. C. Buch die oben mitgetheilten resp. angedeuteten Versuche weiterführen, dagegen natürlich die Einwirkung von Zink auf das Imid der gewöhnlichen Brenzweinsäure, deren Studium Ch. A. Bell ankündigt, nicht in den Kreis meiner Untersuchung ziehen.

Heidelberg, 14. Mai 1880.

269. Alex. Naumann: Ueber den Dissociationsgang des Joddampfs.

(Eingegangen am 18. Mai 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ganz neuerdings haben Fr. Meier und J. M. Crafts [1]) eine allmähliche Abnahme der Dampfdichte des Jods mit steigender Temperatur erkannt. Dieselbe begann bei etwa 600° und bei 1470° betrug die Dichte nur noch 0.576 der normalen.

Unter der Voraussetzung, dass diese Dichteabnahme ihren Grund hat in der Spaltung von zweiatomigen Molekülen J_2 in je zwei einatomige Moleküle J+J, habe ich die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente des zersetzten Jods berechnet nach der früher [2]) entwickelten Formel:

$$p = \frac{100\,(d - D)}{(a - 1)\,D},$$

worin d die normale Dichte des unzersetzten Gases, D die jeweilig beobachtete Dichte und a die Anzahl der von einem Molekül gelieferten Spaltungsmoleküle bedeutet. Für den vorliegenden Fall ist

$$d = \frac{2 \,.\, 126.8}{28.943} = 8.76 \text{ und } a = 2.$$

Demnach ist der Procenttheil des in einatomige Moleküle zersetzten Jods

$$p = \frac{100\,(8.76 - D)}{D}.$$

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt ausserdem noch die den aufeinander folgenden Temperaturerhebungen entsprechenden Zersetzungszuwachse, welche für die letzte Columne als mittlere Zuwachse der Zersetzung für eine Temperaturerhöhung von je 100° berechnet sind. Freilich könnte die umständlichere Darstellung durch eine Curve den Zersetzungsgang für kleinere Temperaturintervalle ersichtlich machen. Doch lässt die der Berechnung der letzten Columne zu Grunde liegende Annahme, dass die Zersetzung innerhalb zweier auf-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 851—878.

[2]) Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 345; auch Thermochemie 1869, S. 61, oder allgemeine u. physikalische Chemie, S. 240.

einander folgenden Beobachtungstemperaturen für gleiche Temperaturerhöhungen um gleiche Beträge fortschreite, und nur bei den einzelnen Beobachtungstemperaturen selbst, aber dann sprungweise, sich ändere, immerhin ein im Ganzen zutreffendes Urtheil gewinnen über den allgemeinen Verlauf der Dissociation.

Die Drucke bei den einzelnen Dichtebestimmungen entsprachen einem nur um wenige Millimeter schwankenden Barometerstand von im Mittel 727.7 mm Quecksilberhöhe. Daher kann von einer Mitbeeinflussung des Dissociationsganges durch Druckänderungen nicht die Rede sein. Die Verschiedenheit der Zersetzungsgrade erscheint allein bedingt durch die Verschiedenheit der Temperaturen.

Dichten, Zersetzungsgrade und Dissociationsgang des Joddampfs.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Temperaturerhebung	Zersetzungszuwachs	Mittlerer Zersetzungszuwachs für je 100° berechnet
448°	8.74	—	—	—	—
680°	8.23	—	—	—	—
764°	8.28	—	—	—	—
855°	8.07	8.6	85°	5.9	6.9
940°	7.65	14.5	103°	10.5	10.2
1043°	7.01	25.0	232°	25.5	11.0
1275°	5.82	50.5	115°	15.7	13.7
1390°	5.27	66.2	78°	6.9	8.8
1468°	5.06	73.1			

Der aus der vorstehenden Tabelle ersichtliche Zersetzungsgang steht im Einklang mit dem aus der mechanischen Gastheorie bezüglich des Verlaufs der Dissociation bei steigender Temperatur abgeleiteten [1]) allgemeinen Gesetz, wonach „die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zuwachse der Zersetzung von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und

[1]) Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366; auch allgemeine und physikalische Chemie, S. 289.

von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen", einem Gesetz, welches ohnehin durch die Untersuchung des Dissociationsganges der Dämpfe anderer Körper und insbesondere der Untersalpetersäure [1]) seine erfahrungsmässige Bestätigung gefunden hat.

Besonders bemerkenswerth ist bei der Zersetzung des Joddampfs der grosse Temperaturumfang der Dissociation. Nach der Tabelle liegt die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten oder 50 pCt. betragenden Zersetzung, bei etwa 1270°. Mindestens 600° tiefer beginnt die Zersetzung. Darf man annehmen, dass auch die Temperatur der vollendeten Zersetzung um ebensoviel Grade über die Zersetzungstemperatur hinausragt, so ergiebt sich ein Dissociationsumfang von etwa 1200°. Für den erwähnten Untersalpetersäuredampf beträgt derselbe nur etwa 170° und auch bei dem Dampf des Bromwasserstoffamylens verläuft die Zersetzung innerhalb eines Temperaturumfangs von höchstens 200° [2]).

Uebrigens gestattet die gute Uebereinstimmung des Verhaltens des sich dissociirenden Joddampfs mit dem anderweitig bestätigten obigen Dissociationsgesetz einen Rückschluss auf die Zuverlässigkeit der vorliegenden Dichtebestimmungen und besonders der schwierigen Messungen sehr hoher Temperaturen durch Fr. Meier und J. M. Crafts.

Giessen, 17. Mai 1880.

---

270. P. Latschinoff: Ueber die Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure.

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich dreht die von mir durch Oxydation von Cholsäure vermittelst Salpetersäure [3]) erhaltene Cholecamphersäure die Polarisationsebene nach rechts. Die Bestimmung der Drehkraft wurde mit Hülfe eines von Hofmann in Paris gefertigten, vorzüglichen und höchst empfindlichen Polaristrobometers ausgeführt. Eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol, in 100 ccm 6.42 g Säure enthaltend, gab für die gelbe Natriumflamme bei einer 300 mm langen Flüssigkeitssäule die Ablenkung $\alpha = +10^0\ 50'$; demnach ist die specifische Ablenkung: $[\alpha]_D = +56^0\ 10'$. Die Concentration der Lösung ist auf die Grösse des Drehvermögens ohne Einfluss, da ein und dieselbe

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, 205; auch Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie, S. 240 ff.

[2]) Siehe Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie, S. 242 und 243.

[3]) Vgl. Journal d. russ. chem. Ges., T. 11, 311 und diese Berichte XII, 1627.

Lösung bei fünffacher Verdünnung mit Alkohol dieselbe Zahl für $[\alpha]_D$ zeigte. Unter denselben Bedingungen wurde für eine Lösung von 1.44 g Cholecamphersäure in 100 ccm Eisessig für $\alpha = +2^0\,30'$ und hieraus $[\alpha]_D = 57^0\,50'$ gefunden. Alle Beobachtungen geschahen bei Zimmertemperatur von 18°.

Auch wurde die Löslichkeit der Cholecamphersäure in Wasser, Alkohol und Aether bestimmt:

1	Thl.	Säure	braucht	zur	Lösung	6.797	Thle.	Wasser	von	18°
1	-	-	-	-	-	554	-	-	-	100°
1	-	-	-	-	-	2771	-	abs. Aether	von	18°
1	-	-	-	-	-	301	-	28proc. Alkohol	v.	18°
1	-	-	-	-	-	33	-	28 - -		siedend
1	-	-	-	-	-	39.4	-	44 - -		v. 18°
1	-	-	-	-	-	13.2	-	61 - -		- 18°
1	-	-	-	-	-	8.4	-	78 - -		- 18°
1	-	-	-	-	-	10.5	-	99 - -		- 18°.

Diese Tabelle bestätigt meine früher (l. c.) ausgesprochene Beobachtung, dass nämlich die Cholecamphersäure schwerer in absolutem, als wasserhaltigem Alkohol löslich sei.

Damals bemerkte ich auch, dass die von Tappeiner[1]) aus Cholsäure erhaltene Cholansäure sich von der Cholecamphersäure nur durch die Elemente des Wassers unterscheide.

$$C_{20}H_{28}O_6 + 2H_2O = 2C_{10}H_{16}O_4.$$

Es stand daher zu erwarten, dass letztgenannte Säure durch Wasserverlust in die Cholansäure und umgekehrt diese wiederum durch Wasseraufnahme in die Cholecamphersäure überführbar sei. Der Versuch hat meine Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Als wasserentziehende Mittel habe ich anfangs starke Schwefel- oder Salzsäure angewandt. Erstere löst die Cholecamphersäure bei gelindem Erhitzen leicht auf, aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich die ganze Menge wieder unverändert aus. Setzt man hingegen das Erwärmen bis zur Entwicklung von schwefliger Säure fort, so wird ein Theil zersetzt, obgleich ein grosser Theil der Cholecamphersäure auch unter diesen Umständen unverändert bleibt. Dabei werden auch nicht einmal Spuren von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder des wirklichen Anhydrids der Cholecamphersäure gebildet, lauter Merkmale, welche diese Säure von der gewöhnlichen Camphersäure unterscheiden. Das durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehende Endprodukt ist von gelber Färbung, besitzt einen bitteren Geschmack, sauren Charakter, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht in Alkohol und nur unvollkommen in Aether löslich. Da die Reinigung und Trennung der Produkte mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 216.

so beschränkte ich mich allein darauf die Existenz der Cholansäure darin zu constatiren. Die Analyse der daraus erhaltenen, noch nicht ganz reinen Cholansäure gab folgende Zahlen:

0.1753 g der getrockneten Säure gaben 0.126 g H_2O und 0.4336 g CO_2, entsprechend 7.98 pCt. H und 66.61 pCt. C. Die Formel $C_{20}H_{28}O_6$ verlangt 7.69 pCt. H und 65.93 pCt. C.

Erhitzt man die Cholecamphersäure mit Salzsäure (spec. Gew. 1.17) 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 160°, so verändert sich jene unter Bräunung und scheinbarem Schmelzen; ein beträchtlicher Theil aber bleibt unverändert. Auch hier wurde unter den Reaktionsprodukten nur die Gegenwart von Cholansäure nachgewiesen. Die Analyse des nicht ganz reinen Bariumsalzes ergab 32.89 pCt. Ba; die Theorie verlangt für $C_{40}H_{51}Ba_5O_{12}$: 32.14 pCt. Ba. Ausserdem trübte sich die Lösung des Bariumsalzes beim Kochen und gab beim Durchleiten von Kohlensäure einen Niederschlag des sauren Salzes; die aus demselben Salze ausgeschiedene Säure krystallisirte aus alkoholischer Lösung in prismatischen Nadeln und schmolz erst bei 285°, indem sie dabei unter Bräunung zersetzt wurde. Alle diese Eigenschaften gehören zweifellos der Cholansäure an.

Weit reiner und glatter verläuft aber die Umwandlung durch Aetherification.

Zur Darstellung des Aethers der Cholecamphersäure wurde entweder in eine erwärmte, alkoholische Lösung derselben ein Strom von Salzsäuregas geleitet, oder Jodäthyl bei Gegenwart von Alkohol auf das Bleisalz einwirken gelassen. Letztere Reaktion wird erst nach stundenlangem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre in der Temperatur des Wasserbades beendet. In beiden Fällen sind die Produkte dieselben und nur quantitativ verschieden, je nach den Bedingungen der Reaktion; sie bestehen in folgenden: der Aether der Cholansäure, $C_{20}H_{27}(C_2H_5)O_6$, mit neutralem Charakter, welchen wahrscheinlich Tappeiner (Ann. Chem. Pharm. 194, 216) in Händen gehabt; ferner Tetraäthylcholansäure nach der Formel $C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$ zusammengesetzt; dann freie Cholansäure, unveränderte Cholecamphersäure und endlich eine von mir noch unvollständig untersuchte, in sehr geringer Menge auftretende und offenbar von der Cholecampher- und Cholansäure verschiedene Säure. Der Aether der Cholecamphersäure entsteht dabei nicht: und in der That erhält man durch Verseifung der äthylirten Produkte keine Spur jener Säure.

Die Trennung der angeführten Produkte von einander geschah auf folgende Weise: nach Entfernung des Jodbleis (zweite Methode) wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt und das Ganze sammt dem hierbei ausgeschiedenen Niederschlage in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Dadurch gehen alle oben genannten

Reaktionsprodukte, trotz der Schwerlöslichkeit der Cholecampher- und Cholansäure in Aether, leicht in die ätherische Lösung ein; diese wird zur Entfernung der Salzsäure (erstes Verfahren) mit Wasser und darauf mit einer kalten und schwachen Sodalösung behandelt. Cholansäureäther bleibt im Aether gelöst, alle anderen Säuren aber gehen in wässerige Lösung über. Zusatz von Bleizuckerlösung scheidet aus dieser einen reichen, aus kohlensaurem Blei und den Bleisalzen aller genannten Säuren bestehenden Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren wird derselbe mit kochendem Alkohol behandelt, worin sich das Bleisalz der Tetraäthylcholansäure leicht auflöst, während die übrigen Salze entweder gar nicht oder in nur ganz geringer Menge darin löslich sind.

Untersuchung des Aethers $C_{20}H_{27}(C_2H_5)O_6$. Die ausgewaschene und über Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung hinterlässt nach Verjagen des Aethers eine gefärbte, dehnbare Masse, welche ausserordentlich leicht in Aether und Alkohol löslich, aber ganz unlöslich in Wasser ist. Mischt man diese Masse mit einem Gemenge von schwachem Alkohol (oder Aceton) und Aether und lässt ruhig stehen, so entstehen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst gelbliche, zu Boden fallende Tropfen, die nach und nach krystallinisch erstarren, dem Honig nicht unähnlich. Zu gleicher Zeit bilden sich nach Maassgabe der Verdunstung des Lösungsmittels an den Wänden des Gefässes, sowie in der Flüssigkeit selbst, weisse, krystallinische Nadeln von gleicher Zusammensetzung der Tropfen; sie besitzen die Consistenz des Wachses, sind in dor Hand knetbar, haften am Glase u. s. w., durch Erwärmung bis 50° werden sie weich, aber erst vollständig flüssig bei 120°. Einmal geschmolzen, erstarren sie ähnlich dem Wachs oder Colophonium und schmelzen dann vollkommen schon bei 50—60°. In der Kälte geruchlos, verbreiten sie beim Erwärmen einen Geruch, ähnlich brennendem Siegellack; offenbar eine Art Verflüchtigung, welche aber mit beträchtlicher Zersetzung verbunden ist. Die Analyse ergab:

1) 0.2827 g Substanz gaben 0.231 g H_2O und 0.6955 g CO_2, entsprechend 9.08 pCt. H und 67.10 pCt. C.

2) 0.2089 g Substanz gaben 0.1685 g H_2O und 0.5136 g CO_2, entsprechend 8.95 pCt. H und 67.06 pCt. C.

Die Formel $C_{20}H_{27}(C_2H_5)O_6$ verlangt: 8.16 pCt. H und 67.35 pCt. C. Tappeiner fand als Mittel aus zwei Analysen für den direkt aus Cholansäure dargestellten Aether: 8.71 pCt. H und 67.35 pCt. C.

Zur Verseifung des Aethers braucht man denselben nur einige Minuten lang mit einer alkoholischen Kalilösung zu kochen. Man erhält zum grössten Theil Cholansäure und ausserdem sehr wenig einer anderen, bisher nicht untersuchten Säure, welche höchst wahr-

scheinlich mit jener, bei der Aetherification der Cholecamphersäure entstehenden und an jener Stelle bezeichneten identisch ist.

Wie oben bemerkt, wird die Tetraäthylcholansäure als in Alkohol lösliches Bleisalz gewonnen. Aus jener Lösung wird durch Concentriren und Versetzen mit Wasser ein beim Erwärmen zusammenbackender, gallertartiger Niederschlag erhalten; derselbe wird mit schwacher Salpetersäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Waschen und Verdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Tetraäthylcholansäure in Krystallen aus. Zu ihrer Reinigung benutzt man ihre merkwürdige Eigenschaft mit Ammoniak ein in Wasser schwerlösliches Salz zu geben. In der That: fällt man die Säure aus ihrer Lösung in Soda vermittelst Salzsäure und übergiesst den dadurch entstehenden, ziemlich dichten, amorphen Niederschlag mit Ammoniak, so kann augenblicklich sogar eine völlige Lösung erhalten werden, aus der sich aber schnell haardünne Nadeln ausscheiden, so dass die ganze Flüssigkeit bald einem krystallinischen Brei gleicht. Noch schwerer, als in Wasser, löst sich das ausgeschiedene Salz in einer Lösung von kohlensaurem Ammon und deshalb setzt man von letzterer zur vollständigeren Fällung zu und wäscht gleichfalls damit aus. — Eine andere Eigenthümlichkeit der Tetraäthylcholansäure besteht in der Fällbarkeit ihrer löslichen Salze aus ihrer wässerigen Lösung durch Kochsalz in Form voluminöser, gallertartiger Niederschläge. — Die übrigen Säuren bieten nichts Aehnliches in Bezug auf Ammoniak oder Kochsalz.

Die Tetraäthylcholansäure ist leicht in Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser. — Aus einer schwach alkoholischen Lösung lässt sie sich durch langsames Verdampfen an einem mässig warmen Orte in prachtvollen, langen, platten Nadeln erhalten: ihr Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

1) 0.168 g bei 110° getrockneter Säure gab beim Verbrennen mit Bleichromat 0.135 g Wasser und 0.4205 g Kohlensäure = 8.93 pCt. Wasserstoff und 68.27 pCt. Kohlenstoff.

2) 0.235 g trockener Säure gaben 0.1911 g Wasser und 0.5905 g Kohlensäure entsprechend 0.02 pCt. Wasserstoff und 68.51 pCt. Kohlenstoff.

Die Formel $C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$ oder $C_{10}H_{13}(C_2H_5)O_3$ verlangt 8.57 pCt. Wasserstoff und 68.57 pCt. Kohlenstoff.

Die Kalium und Natriumsalze dieser Säure sind in Wasser löslich, alle anderen aber nur schwer. — So geben die Salze von Calcium, Barium und Blei in einer Lösung des tetraäthylcholansauren Natriums sofort Niederschläge; diese schmelzen beim Erwärmen etwas unter 100° und lösen sich gut in Alkohol, aus welchem sie durch Wasser wieder ausgeschieden werden und hierbei eine oft deutlich krystallinische Form annehmen. Der Analyse nach entsprechen die

Salze der Formel: $C_{40}H_{51}M'(C_2H_5)_4O_{12}$ wenngleich ich für das Metall stets einen zu hohen Procentgehalt erhielt. So fand ich für das oben genannte Ammoniumsalz, welches alles Ammoniak beim Erwärmen auf 110° verliert: 2.87 pCt. anstatt 1.98 pCt. Ammoniak; für das Calciumsalz fand ich 3.05 pCt. statt 2.33 pCt. Calcium; für das Bariumsalz 9.55 pCt. statt 7.54 pCt. Barium und für das Bleisalz 12.8 pCt. statt 10.98 pCt. Blei. Aller Wahrscheinlichkeit findet dieser Umstand seine Erklärung darin, dass die Tetraäthylcholansäure bei der Ausscheidung in der Form irgend eines Salzes auch einen Theil Cholansäure mit sich reisst; eine Beimengung aber dieser Säure muss den Procentgehalt an Metall bedeutend erhöhen. — Dies möchte um so wahrscheinlicher sein, als alle diese Salze durch Fällung einer Lösung der unreinen Säure in Sodalösung mit Salzen von Calcium, Barium und Blei gestellt wurden; die erhaltenen Niederschläge wurden in Alkohol gelöst und nach vorausgehender Concentration mit Wasser wieder ausgeschieden.

Die Bildung der Tetraäthylcholansäure bei der Aetherification der Cholecamphersäure ist leicht erklärlich: anfangs bildet sich der neutrale Aether der Cholecamphersäure $C_{16}H_{14}(C_2H_5)_2O_4$; dieser geht beim Erwärmen und unter der Einwirkung der Chlor- oder Jodwasserstoffsäure in den sauren Aether $C_{16}H_{15}(C_2H_5)O_4$ über, welch' letzterer dann unter Verlust der Elemente des Wassers, unter Annahme der Gruppirung $C_{16}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$, Tetraäthylcholansäure giebt.

Diese Säure lässt sich durch Kochen mit wässriger Kalilösung leicht verseifen und giebt, ausser Alkohol, nur vollkommen reine Cholansäure. Letztere scheidet sich aus der kalischen Lösung durch Salzsäure in Form eines seidenglänzenden, in Aether schwerlöslichen Niederschlages aus. Bezüglich der Löslichkeit in Aether und anderen Eigenschaften der Cholansäure muss ich, die Beschreibung Tappeiner's im Allgemeinen bestätigend, einige Zusätze und Berichtigungen machen; nämlich: 1) die unreine Cholansäure löst sich merkwürdig leicht in Aether, die reine aber schwer, wenngleich leichter als die Cholecamphersäure; 2) das Bariumsalz der Cholansäure setzt sich aus der kochenden Lösung nicht amorph, sondern in Form krystallinischer Täfelchen ab; und 3) enthält das aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisirte Bariumsalz nicht 7, sondern 10 Moleküle Krystallwasser.

Ausserdem habe ich beobachtet, dass, wenn man zu einer verdünnten Lösung von cholansaurem Barium ein gleiches Volum 70 bis 75procentigen Alkohols zusetzt, anfangs kein Niederschlag entsteht, nach und nach aber sich am Boden und an den Wänden des Gefässes regelmässig ausgebildete, oft recht grosse Kügelchen absetzen, welche auch 10 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Dasselbe Salz mit gleichem Wassergehalt krystallisirt oft aus rein wässeriger Lösung

bald in Form von undurchsichtigen Warzen, bald in Haufen vereinigten Nadeln oder wohl ausgebildeten, durchsichtigen Prismen.

1) 0.3822 g aus wässeriger Lösung vermittelst Alkohol in Kugelform ausgeschiedenen Bariumsalzes verloren, bei 130° getrocknet, 0.0575 g Wasser = 15.09 pCt.

2) 0.3226 g desselben, bei 130° getrockneten, Salzes gaben 0.146 $BaCO_3$ = 31.19 pCt. Barium.

3) 0.553 g Bariumsalz verloren bei 130° 0.0797 g Wasser, entsprechend 14.41 pCt.

4) 0.47 g Bariumsalz, bei 130° getrocknet, gaben 0.21 g $BaCO_3$ = 31.07 pCt. Barium.

5) 0.213 g aus wässeriger Lösung warzenförmig krystallisirten Bariumsalzes verloren bei 130° 0.0304 g Wasser = 14.27 pCt. Wasser.

6) 0.1826 g, bei 130° getrocknet, gaben 0.0803 g $BaCO_3$ = 30.58 pCt.

7) 0.2413 g aus wässeriger Lösung in kurzen Prismen ausgeschiedenen Salzes verloren bei 130° 0.0342 g Wasser = 14.17 pCt.

8) 0.2044 g desselben Salzes, bei 130° getrocknet, gaben 0.092 g $BaCO_3$ = 31.29 pCt. Barium.

9) 0.1012 g bei 130° getrockneter Säure, gaben 0.077 g Wasser und 0.2456 g Kohlensäure, entsprechend 8.45 pCt. Wasserstoff und 66.20 pCt. Kohlenstoff.

10) 0.233 g trockner Säure gaben 0.1776 g Wasser und 0.5637 g Kohlensäure, entsprechend 8.41 pCt. Wasserstoff und 66.00 pCt. Kohlenstoff.

Die Formel $C_{40}H_{51}Ba_5O_{19} + 1\,OH_2O$ verlangt 14.44 pCt. Wasser,
- - $C_{40}H_{51}Ba_5O_{12}$ - - 32.14 - Ba,
- - $C_{20}H_{28}O_6$ - - 7.69 - H und
65.93 - C.

Bezüglich dieser Zahlen bemerke ich noch, dass auch Tappeiner stets einen geringeren Bariumgehalt fand, wohl in Folge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft, durch welche obiges Salz allmälig in das saure Salz $C_{20}H_{27}BaO_6$ mit 15.87 pCt. Barium umgewandelt wird. —

Wie oben bemerkt, werden die übrigen Produkte der Aetherification, wie die Cholecamphersäure, die Cholansäure, zusammen mit der dritten, noch unvollständig untersuchten Säure in Form von in Alkohol unlöslichen Bleisalzen erhalten. Um sie von einander zu trennen, werden sie in die Bariumsalze übergeführt und die Lösung derselben in Wasser durch Alkohol fraktionirt gefällt. Hierdurch wird hauptsächlich cholecamphersaures Barium nebst geringen Mengen mitgerissenen, cholansauren Salzes gefällt. Löst man den erhaltenen Niederschlag in Wasser, fällt abermals mit Alkohol und wiederholt dieselbe Operation etwa 3 bis 4 Mal, so gelingt es das

cholecamphersaure Barium vollkommen rein zu gewinnen. Schwieriger gelingt die Reindarstellung der Cholansäure, welche ich nur durch Benutzung der von Tappeiner entdeckten, besonderen Eigenschaft ihres Bariumsalzes erzielte, das beim Hindurchleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung eines Niederschlages von saurem Salz zersetzt wird. In der That besitzen weder die Cholecampher-, noch die übrigen Säuren unter denselben Verhältnissen dieselbe Eigenschaft. In der Mutterlauge bleibt das Bariumsalz der in höchst geringer Menge sich bildenden, dritten Säure, deren vollständige Trennung aber von einer Beimengung von Cholansäure mir bis jetzt noch nicht gelungen ist. Es ist bemerkenswerth, dass die unreine Cholansäure, ausser ihrer leichteren Löslichkeit in Aether (s. o.), noch ein amorphes, jedoch nur durch starken Alkohol fällbares Bariumsalz giebt, welches offenbar einen anderen Wassergehalt besitzt:

1) 0.505 g solchen Salzes verloren bei 130° 0.064 g Wasser = 12.67 pCt.

2) 0.441 g desselben, bei 130° getrockneten, Bariumsalzes gaben 0.201 g $BaCO_3$ = 31.69 pCt. Barium.

3) 0.7952 g verloren ferner bei 130° —0.1047 g Wasser = 13.13 pCt.

4) 0.6886 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.311 g $BaCO_3$, entsprechend 31.41 pCt. Barium.

Die angeführten Thatsachen beweisen zur Genüge, dass die Cholecamphersäure unter verschiedenen Verhältnissen die Elemente von Wasser verliert und in Cholansäure übergeht. Noch leichter und glatter, und zwar unter ziemlich eigenthümlichen Bedingungen, geht der umgekehrte Uebergang vor sich. Schon Tappeiner zeigte (l. c.), dass die Cholansäure beim Erwärmen mit Salpetersäure in Choloïdansäure übergehe, ich meinerseits habe in meiner vorigen Abhandlung bewiesen, dass Choloïdansäure nur unreine Cholecamphersäure sei. Es blieb demnach nur der Beweis übrig, dass bei jener Reaktion gar keine Oxydation vor sich gehe, sondern die Cholansäure einfach unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cholecamphersäure übergehe.

Bei Wiederholung des Tappeiner'schen Versuches fand ich, dass ganz reine Cholansäure selbst beim Kochen mit gleichen Theilen Salpetersäure von 1.37 spec. Gew. und Wasser sehr schwierig gelöst wird, dass aber in einer stärkeren Säure eine vollkommene Auflösung gelingt; dabei ist sogar nach anhaltendem Kochen keine Oxydation bemerkbar; es entwickeln sich keine rothen Dämpfe und die Lösung bleibt fast farblos. — Nichtsdestoweniger wird hierdurch nahezu die ganze Menge Cholansäure zu Cholecamphersäure umgewandelt. Zum Beweise wurde die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Wasser

gewaschen und in das Bariumsalz übergeführt. In der Lösung desselben brachte Kohlensäure eine kaum merkliche Trübung hervor, auch bildete sich beim Kochen kein Niederschlag; auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol und Umrühren bildete sich jedoch der charakteristische, krystallinische Niederschlag von cholecamphersaurem Barium, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

1) 0.1705 g Bariumsalz verloren bei 130° 0.0308 g Wasser, entsprechend 18.07 pCt.

2) 0.139 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.08 g $BaCO_3$, entsprechend 40.00 pCt. Barium.

Die Formel $C_{10}H_{14}BaO_4 + 4H_2O$ verlangt 17.69 pCt. H_2O,
- - $C_{10}H_{14}BaO_4$ - 40.89 - Ba.

Ausser geringen Mengen unzersetzt gebliebener Cholansäure lassen sich bei dieser Reaktion keine anderen Produkte nachweisen. Es ist demnach klar, wesshalb Tappeiner durch Oxydation von Cholsäure mit Chromsäuremischung Cholansäure, ich dagegen statt dieser durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cholsäure Cholecamphersäure erhielt.

Es läge die Frage nahe: ob nicht die Formel der Cholecamphersäure zu verdoppeln sei, um damit ihr Verhältniss zur Cholansäure deutlicher auszudrücken; es scheint mir jedoch, dass mit demselben Recht die Formel für Cholansäure durch 2 dividirt werden müsste und letztere folgendermaassen zu schreiben wäre: $C_{10}H_{14}O_3$ statt $C_{20}H_{28}O_4$. Dann wäre der Ausdruck für die Bariumsalze: $(C_{10}H_{13}BaO_3 + C_{10}H_{14}O_3)$ und $(3\,C_{10}H_{13}BaO_3 + C_{10}H_{12}BaO_3)$.

St. Petersburg, im April 1880. Forstw. Institut.

---

271. Léo Vignan und J. Boas Boasson: Bemerkungen zu den Notizen der Herren von Miller und Nietzki.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten Heft 5, S. 542 beschreibt Hr. von Miller einen neuen Farbstoff „Biebricher Scharlach“, der von den Herren Kalle & Co. seit einiger Zeit in den Handel gebracht ist und bemerkt gleichzeitig, dass derartige Produkte schon seit langer Zeit von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fabrizirt werden.

In diesen Berichten XIII, 800 verlangt Hr. Nietzki die Priorität der Entdeckung dieser Farbstoffe für die Herren Kalle & Co. und für sich.

Wir unsererseits erlauben uns mitzutheilen, dass die Herren Henriet Komann & Vignan, Farbenfabrikanten in Lyon, schon

seit dem 22. August 1878 die Beschreibung derartiger Farbstoffe beim Conseil des Prudhommes deponirt haben.

Also mehr als ein Jahr vor der Einreichung des Patentes des Hrn. Graessler (Rumpf & Graessler 29. Januar 1880, Krugerer 27. November 1879) und 6 Monate bevor das Biebricher Scharlach in den Handel kam.

Wir glauben somit Anspruch auf die Priorität dieser Entdeckung machen zu können und lassen hiermit die Uebersetzung unseres Depôts folgen:

„Wir wollen uns die Priorität der Entdeckung der Farbstoffe sichern, welche durch die Einwirkung der Phenole, Amine und ihrer Sulfosäuren auf die diazoirten Körper des Amidoazobenzols, Amidoazotoluols und Amidoazonaphtalins erhalten werden.

Dieselben können mit Vortheil vegetabilische Farbstoffe ersetzen.

Das Farbemuster, das wir dieser Notiz beifügen, ist durch die Einwirkung der Naphtolsulfosäure auf das diazoirte Azoamidobenzol erhalten.

Es giebt auf Seide und Wolle eine der Orseille ähnliche Nuance."

Unsere Untersuchungen über diese interessanten Produkte verfolgend, haben wir bemerkt, dass es möglich ist eine Reihe von Farbstoffen zu erhalten, die wir nach und nach isolirt und untersucht haben.

Wir sind auf diese Art dazu gekommen ein Produkt in ganz reinem Zustande herzustellen, das auf Wolle eine schönere und solidere Farbe als Cochenille giebt und wird dasselbe schon seit einigen Monaten unter dem Namen Ponceau RR durch das Haus Henriet Komann & Vignan verkauft.

Dieses Produkt entsteht, wenn man Diazoamidoazobenzol auf die Sulfosäure des β-Naphtol einwirken lässt.

Es ist uns nicht möglich hier das Verfahren zur Herstellung des Produktes vollständig zu beschreiben; wir können jedoch sagen, dass die Nuance um so violetter ist, bei je höherer Temperatur die Sulfosäure des Naphtols bereitet wird.

---

272. Alexander Saytzeff: Zur Constitution des Reduktionsprodukts des Succinylchlorids.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Die in dem sechsten Hefte der Berichte (S. 748) erschienene Notiz von Julius Bredt: „Zur Constitution der Lactone" veranlasst mich schon jetzt eine Beobachtung mitzutheilen, die ich in der letzten Zeit bei der Untersuchung der aus dem Reduktionsprodukt des Succinylchlorid entstehenden, normalen Oxybuttersäure gemacht habe.

Nachdem ich die sogenannte Oxybuttersäure aus seinem Barytsalz freigemacht und fraktionirt hatte, erhielt ich eine Substanz, welche sich mit dem Reduktionsprodukte des Succinylchlorids identisch ergab. Diese Beobachtung spricht dafür, dass das Reduktionsprodukt des Succinylchlorids kein Aldehyd ist, wie ich früher gemeint habe, sondern das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure darstellt, das in die Reihe von Fittig's sogenannten Lactonen gehört.

Die detaillirte Beschreibung meiner darüber angestellten Untersuchungen wird in den Annalen der Chemie und Pharmacie erscheinen.

Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass ich nächstens eine Erklärung gewisser Widersprüche in meinen [1]) und den Fittig'schen [2]) Arbeiten über die Salze der Diäthylessigsäure zu geben beabsichtige.

Kasan, den 18./30. April 1880.

---

273. Ph. Zöller: Xanthogensäure, ein Fällungsmittel der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Bei meinen Versuchen zum Nachweise der conservirenden und antiseptischen Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes und der Xanthogensäure [3]) erschien mir die Wirksamkeit dieser Körper mit ihrem Verhalten gegen die Eiweissubstanzen im Zusammenhange zu stehen. In der That zeigte sich die Xanthogensäure als ein sehr gutes Fällungsmittel für die letzteren, denn 5—10 Tropfen einer zehnprocentigen Kaliumxanthogenatlösung, zu 200ccm frisch ausgepresstem Traubensafte gesetzt, verhinderten nicht nur jede Gährung, sondern unter dem Einflusse der durch die Pflanzensäure frei gewordenen Xanthogensäure schieden sich auch alle Proteïnstoffe aus; sie setzte sich vollständig ab und die darüber stehende, klare Flüssigkeit enthielt zwar den Zucker in nahezu unveränderter Menge, von stickstoffhaltigen Körpern jedoch nur Ammoniak- (Amid-) Spuren: 75ccm lieferten bei der Stickstoffbestimmung kein quantitatives Resultat mehr. [4])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 193, 356.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 28.
[3]) Diese Berichte IX, 1080.
[4]) Ebenso verhielt sich derselbe unter einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre conservirte Traubensaft: der Zuckergehalt des sieben Monate alten, conservirten Saftes betrug in beiden Fällen im Mittel mehrerer Bestimmungen 15.62 pCt., gegenüber von 15.9 pCt. Zucker im frischen, leicht und vollkommen vergährenden Safte. Allein der unter Schwefelkohlenstoffdampf aufbewahrte Traubensaft enthielt noch 0.26 pCt. Eiweissstoffe, fällbar durch die gewöhnlichen Reagentien und durch Xan-

Direkte Versuche über das Verhalten der Xanthogensäure gegen die verschiedenen Eiweissmodificationen ergaben, dass stets, wenn sich dieselben in saurer Lösung befinden oder beim Ansäuern mit sehr verdünnten Säuren gelöst bleiben, wenige Tropfen Kaliumxanthogenatlösung genügen, um in der sauren und sauer bleibenden Lösung eine flockige Eiweissausscheidung hervorzubringen. Die Xanthogensäure wirkt hierbei hauptsächlich im Augenblicke ihrer Abscheidung; je langsamer diese vor sich geht und je weniger rasch ihre weitere Zersetzung erfolgt, desto besser ist ihre Wirkung; daher ist starkes Umschütteln der Mischung nicht empfelenswerth. Unter allen Umständen, soll die Reaktion auf Eiweissubstanzen entscheidend sein, muss unter dem Einflusse des Reagens flockige Ausscheidung zu Stande kommen, da die freiwerdende Xanthogensäure selbst die Flüssigkeit trübt und ausserdem auch auf manche andere, organische Substanzen fällend wirkt. In dieser Beziehung wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man die Mischung, einige Zeit der Ruhe überlassen, in ein Uhrglas bringt und (auf warmer Unterlage) langsam auf 35—38° erwärmt; in der aufgehellten, sauren Flüssigkeit befindet sich dann flockiges Gerinnsel.

Sollen die antiseptische Wirksamkeit der Xanthogensäure, welche eine sehr bedeutende und sichere ist, und ihr Fällungsvermögen für Eiweissubstanzen sich als vollkommen erweisen, so muss ihre Menge derjenigen des vorhandenen Proteïns oder Ferments entsprechend sein. Wurden 2 L einer 18procentigen Rohrzuckerlösung, welche 0.05 pCt. Weinsäure enthielt, mit 100g käuflicher, sehr guter Presshefe vermischt und dann in drei Kolben vertheilt, so begann in dem einen ohne Zusatz gebliebenen Kolben schon nach 8 Stunden die Gährung und verlief normal in lebhafter Weise. Der Flüssigkeit des zweiten Kolbens wurden 10ccm, der des dritten Kolbens 30ccm einer 10 procentigen Kaliumxanthogenatlösung zugesetzt; nach 3 Tagen folgte eine nicht starke Kohlensäureentwickelung im Kolben II, welche übrigens wieder nach 48 Stunden sistirte; im Kolben III konnte eine Gährungserscheinung überhaupt nicht wahrgenommen werden, auch

---

thogensäure. Trotzdem gerieth dieser Saft, nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffdampfes, ebensowenig in Gährung wie der mit Xanthogensäure conservirte, obgleich diese Säure darin nicht mehr nachweisbar war. Boten die beiden Säfte, die Gefässe mit Filtrirpapier bedeckt, der Luft eine grössere Oberfläche dar, so zeigte sich sehr bald die bemerkenswerthe Bildung einer Schimmeldecke auf der Oberfläche; hierbei war es gleichgültig, ob die Eiweissstoffe in der Flüssigkeit verblieben oder entfernt worden waren. Traubensaft von 13.24 pCt. Zuckergehalt, mit Xanthogensäure conservirt, wurde zwei Jahre lang, und zwar ohne jegliche Schimmelbildung, in einem Kolben aufbewahrt, dessen Kork in seiner Durchbohrung eine federkieldicke, offene Glasröhre trug; der Saft hatte sich unter diesen Umständen dunkelgelb gefärbt und enthielt nach dieser Zeit, bei fast unverändertem Volumen, 12.5 pCt. Zucker, aber keine Spur von Xanthogensäure mehr. Der klare, eiweissfreie Saft dann, wie angeführt, der Luft ausgesetzt, schimmelte sehr bald; die Schimmeldecke, hinweggenommen, erneuerte sich wieder.

dann nicht, als nach 8 Tagen die Flüssigkeit vom Hefenabsatz getrennt und dieser mit frischer Zuckerlösung zusammengebracht wurde. — Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, die Veränderungen zu studiren, welche die Xanthogensäure und die Eiweisssubstanzen u. s. w. bei ihrem Aufeinanderwirken erfahren.

Wien, den 22. Mai 1880.

274. Ph. Zöller: Globulinsubstanzen in den Kartoffelknollen.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Nach den Untersuchungen Hoppe-Seylers und seiner Schüler[1]) sind die mit dem Namen „Globuline“ bezeichneten Eiweissstoffe in den Pflanzen sehr verbreitet. Ich kann das Vorkommen derselben auch für die Kartoffelknolle bestätigen. Werden nämlich Kartoffeln zerrieben, ausgepresst, der Rückstand durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser von seiner Stärke und den löslichen Bestandtheilen befreit und die gut abgepresste Kartoffelfaser mit zehnprocentiger Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit in Berührung gelassen, so erhält man einen nahezu neutralen Auszug — man braucht nur einige Tropfen einer einprocentigen Natriumcarbonatlösung um circa 300 ccm des Auszuges völlig zu neutralisiren —, welcher ausser Globulinsubstanz keine anderen Eiweissmodificationen enthält. Hängt man in den neutralen Auszug Stücke von reinem Steinsalz, so scheidet sich bei der Sättigung die Globulinsubstanz in weissen Flocken ab, während in der darüber stehenden, mit Kochsalz gesättigten, filtrirten Flüssigkeit keine Eiweissubstanz mehr aufgefunden werden konnte. Die reichlich abgeschiedenen Globuline lösten sich in verdünnter Kochsalzlösung auf. Wurde die filtrirte Lösung in viel Wasser gegossen, so erfolgte Trübung und beim Durchleiten von Kohlensäure flockige Abscheidung der Globulinsubstanz, welche sich übrigens nach dem Absetzen in etwas Kochsalzflüssigkeit wieder löste; und noch zu einem geringen Theil in kochsalzhaltiger (10 pCt.) Flüssigkeit löslich war sie, wenn sie 24 Stunden mit viel Wasser in Berührung blieb; sie löste sich dann aber immer noch vollkommen in einprocentiger Natriumcarbonatlösung. Die Lösung der Kartoffelglobulinsubstanz in zehnprocentiger Kochsalzflüssigkeit begann zwischen 59 und 60° sich kleinflockig zu trüben; wie es jedoch scheint, erfolgt die sichtbare flockige Ausscheidung je nach dem Reichthume der Lösung an Globulinsubstanz bei etwas verschiedener Temperatur, da eine daran arme Lösung zwar bei 60—61° opalisirend wurde, aber erst zwischen

[1]) Th. Weyl, Ztschr. f. physiol. Chemie I, 72; diese Berichte XIII, 867.

64—65° kleinflockige Ausscheidungen zeigte. — Das beschriebene Verhalten lässt den Schluss zu, dass die Globulinsubstanz der sog. Kartoffelfaser eine dem Myosin ähnliche ist. Eine Stickstoffberechnung der möglichst gereinigten Substanz ergab 14.2 pCt. Stickstoff.

Ein eigenthümliches, noch durch weitere Versuche aufzuklärendes Verhalten zeigt der frisch ausgepresste Kartoffelsaft bezüglich der in ihm gelösten Eiweissstoffe; auch sie scheinen zur Klasse der Globuline zu gehören. — Wird der sauer reagirende, an der Luft sich rasch dunkel färbende, filtrirte Kartoffelsaft sehr vorsichtig mit Sodalösung (1 pCt.) neutralisirt, dann ohne Rücksicht auf die hierbei entstandene Fällung mit reiner Kochsalzlösung versetzt, so dass die Flüssigkeit circa 10 pCt. Kochsalz enthält, nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat mit reinem Steinsalz gesättigt, so erhält man einen nicht unbedeutenden, graulichweissen, flockigen Niederschlag; derselbe löst sich nach dem Absetzen zwar grösstentheils, aber nicht vollständig in verdünnter Kochsalzlösung. Das Filtrat beginnt sich bei 43° C. zu trüben und sehr starke Coagulation erfolgt zwischen 46—48° C.; im Uebrigen verhält sich das Filtrat beim Vermischen mit viel Wasser und Durchleiten von Kohlensäure wie eine reiche Globulinlösung. — Der vom graulichweissen Niederschlag abfiltrirte, mit Kochsalz völlig gesättigte Kartoffelsaft enthält noch reichliche Mengen von Eiweisssubstanzen; das Filtrat gerinnt bei 62° C.; beim Vermischen mit Wasser und Durchleiten von Kohlensäure scheiden sich jedoch nur wenige Flocken ab; dagegen giebt das Filtrat, mit einigen Tropfen sehr verdünnter Essigsäure versetzt, einen reichlichen Niederschlag, der, auf dem Filter gesammelt, beim Aufgiessen von Wasser sich beinahe vollständig wieder zu einer leicht gerinnbaren Flüssigkeit löst. Das Filtrat vom Essigsäureniederschlag giebt bei 51—54° C. eine sehr bedeutende Eiweissgerinnung.

Das Vorkommen in verdünnter Kochsalzflüssigkeit leicht löslicher Eiweisssubstanzen in den Pflanzen, erklärt zum Theile die früheren Erfahrungen über den Einfluss des Kochsalzes auf die Richtung des Pflanzenwachsthumes und die Stoffwanderung in den Pflanzen [1]). Wird dem Boden Kochsalz gegeben, so nimmt die Pflanze eine erhöhte Menge davon auf, das oberirdische Wachsthum wird hierdurch und zwar auf Kosten des unterirdischen begünstigt und die oberen Theile der unter Kochsalzeinfluss gewachsenen Pflanzen sind reicher an Stickstoff.

Wien, den 22. Mai 1880.

---

[1]) Ph. Zöller, Journ. f. Landw. 14, 469; Chemie, in Anw. auf Agric. u. Pharm. von J. von Liebig, 9. Aufl. S. 84.

275. Albert R. Leeds: Ueber die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon bei Einwirkung von feuchtem Phosphor auf Luft.

(Eingegangen am 22. Mai.)

In verschiedenen, früheren Abhandlungen und besonders in der unter dem Titel „Ueber Ammoniumnitrit und die bei der Ozonisirung der Luft durch feuchten Phosphor erhaltenen Nebenprodukte“ in den Annalen der Chemie und Pharmacie (200, 286) veröffentlichten habe ich auf die Thatsache hingewiesen, dass das durch Oxydation von feuchtem Phosphor in Luft erhaltene Ozon stets Wasserstoffhyperoxyd beigemengt enthält. Ich habe ferner gezeigt, dass die Menge des unter bestimmten Bedingungen von Zeit, Temperatur und Oberfläche des Phosphors u. s. w. entwickelten Wasserstoffhyperoxyds in einem gewissen Verhältniss zu der des erhaltenen Ozons steht und zwar in den angeführten Versuchen $\frac{1}{100}$ der letzteren beträgt. Die Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds wurde unter der Annahme, dass es vollständig vom Waschwasser absorbirt wird, durch Titriren ausgeführt, indem man zunächst das Ozon durch Einengen des Waschwassers auf $\frac{2}{3}$ seines ursprünglichen Volumens verjagte, dann die Abwesenheit von salpetriger Säure nach Griess mit Hülfe von Metadiamidobenzol feststellte und nun im Rückstand die in dem ozonisirten Luftstrome enthalten gewesene Menge an Wasserstoffhyperoxyd bestimmte. — Zweck dieser Notiz ist, durch eine von meiner früher angewendeten völlig abweichenden Methode zu zeigen:

1) dass sowohl Wasserstoffhyperoxyd, als auch Ozon bei Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor gebildet werden;

2) dass sie in dieser starken Verdünnung selbst nach längerem Gemischtsein nicht völlig zersetzt werden;

3) dass, wenn der Strom von ozonirter Luft durch eine auf verschiedene Temperaturen erhitzte Röhre geleitet wird, die durch Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds erhaltene Wassermenge mit dem Steigen der Temperatur wächst;

4) dass unter diesen Umständen der Gehalt an Ozon regelmässig abnimmt und bei 200° keine Ozonreaktion mehr erhalten wird;

5) dass, wenn man, nachdem dieser Punkt erreicht ist, statt der neutralen, zum Titriren des Ozons verwendeten Lösung von Kaliumjodid (völlig frei von Kaliumjodat), eine mit Schwefelsäure versetzte verwendet, letztere eine langsame Zersetzung erleidet, welche nicht vom Ozon, das durch längeres Behandeln bei einer Temperatur von 200° vollständig zersetzt ist, herrührt, sondern in der freiwilligen Zerlegung einer angesäuerten Kaliumjodidlösung durch Sauerstoff ihren Ursprung hat.

Die hauptsächlichsten Gesichtspunkte der neuen Untersuchungsmethode waren folgende:

1) Man bringt filtrirte und gereinigte Luft mit einer grossen Oberfläche von Phosphor in Berührung, der theilweise in destillirtes Wasser eintaucht, welches frei von Ammoniak- und Salpetrigsäureverbindungen ist und während der Dauer des Versuches auf die Temperatur, die der Bildung des Ozons am günstigsten ist (24—25° C.), erwärmt wird.

2) Das Wasserstoffhyperoxyd wird durch eine ausreichende Anzahl von Waschflaschen, so viel wie möglich, der ozonisirten Luft entzogen.

3) Ferner muss der Luftstrom nach dem Durchstreichen der Waschflaschen von jeder Spur Feuchtigkeit befreit werden.

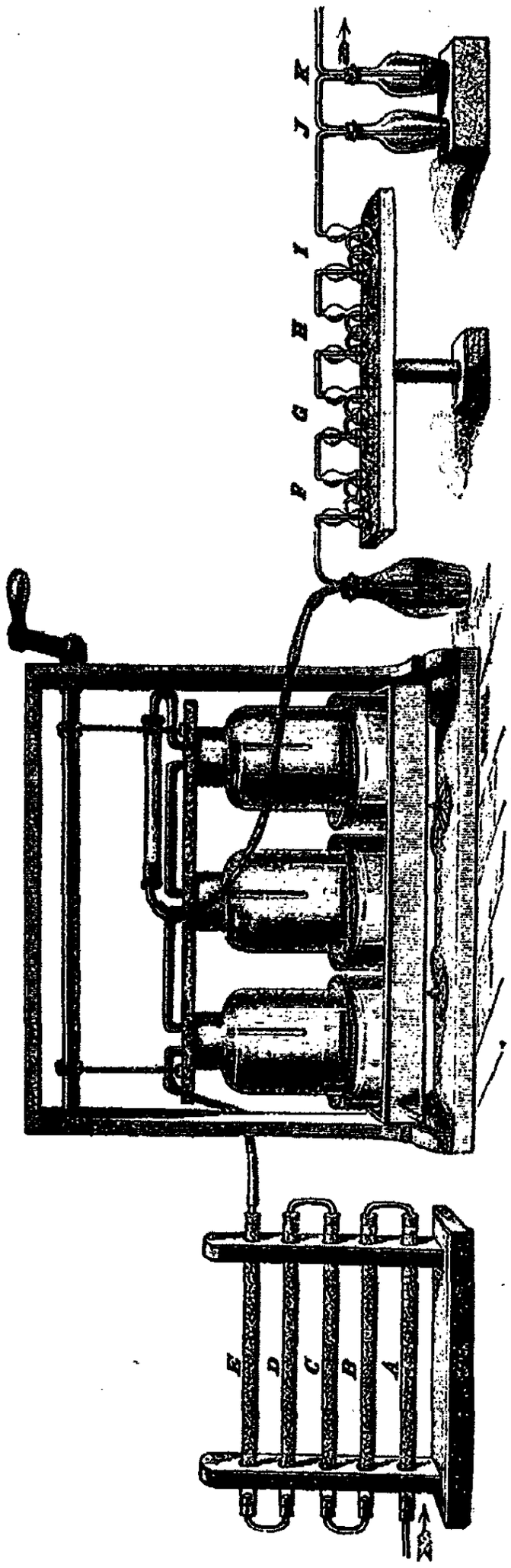
4) Hierauf wird sowohl das Wasserstoffhyperoxyd, wie das Ozon bei allmälig steigender Temperatur zersetzt.

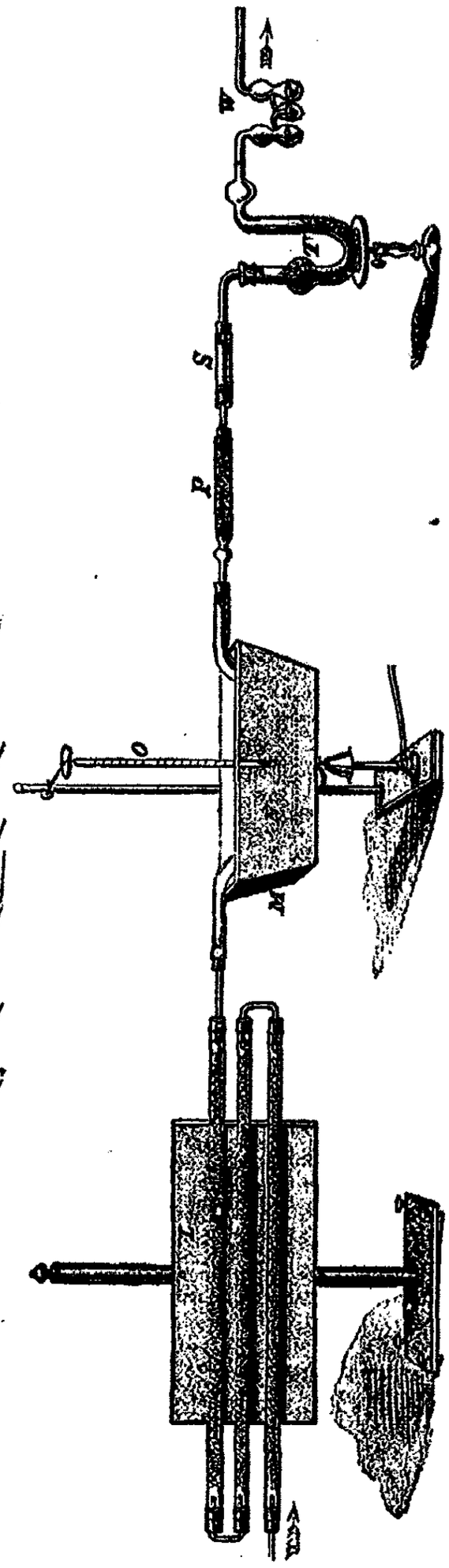
5) Zum Schluss wird nach der Einwirkung der Wärme etwa noch vorhandenes Ozon titrirt und das gebildete Wasser gewogen.

Dieser Gedankengang findet in dem durch den beigegebenen Holzschnitt erläuterten Apparat seine Verwirklichung. Die Luft wird hier durch eine Reihe von Reinigern filtrirt, von denen *A* als Filtrirmaterial Baumwolle enthält, während sich in *B*, *C*, *D* und *E* Glasperlen befinden, von denen die in *B* und *C* mit Natronlauge, die in *D* und *E* mit Schwefelsäure getränkt sind. Nachdem die Luft im Phosphorozonator ozonisirt ist, wird sie durch die Verbindungsröhre in die erste Waschflasche und von dort in die vier Geissler'schen Kugelapparate *F*, *G*, *H*, *I*, welche sämmtlich ebenso wie die Waschflasche mit Wasser gefüllt sind, gesaugt. Sie passirt darauf erst die leere Waschflasche *I*, dann die mit Schwefelsäure beschickte *K* und ferner drei Trockenröhren *L*, welche auf eine Länge von 2.5 m mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen erhalten.

Aus den Trocknern tritt die ozonisirte Luft in das im Oelbade *M* befindliche U-Rohr *N*, dessen mittlerer Theil auf eine Länge von 0.25 m mit vorher ausgeglühtem Asbest gefüllt ist, um dem Luftstrom eine möglichst grosse, erhitzte Oberfläche darzubieten. Hieran schliesst sich eine gewogene Trockenröhre *P* mit Schwefelsäurefüllung, eine ähnliche in U-Form *T* zum Schutz und zuletzt ein mit neutraler Kaliumjodidlösung gefüllter Kugelapparat *W*. Zwischen *P* und *T* ist noch der Bequemlichkeit wegen die an beiden Enden mit Korken verschlossene, leere Röhre *S* eingefügt.

Die folgenden Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt, und zwar wurden in je zwei Stunden zwölf Liter ozonisirte Luft durch den Apparat gesaugt, während der Ozonator auf eine Temperatur von 24° C. erwärmt war. Die Gewichtszunahme der Trockenröhre *P* entspricht dem Gewicht des bei der Zersetzung


A
F
I
P
G
H
E
D
C
B
A


A
Z
S
P
O
M

des Wasserstoffhyperoxyds durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen gebildeten Wassers, und sind die erhaltenen Zahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Versuch	Temperatur	Wasser	Wasserstoffhyperoxyd	Ozon
1. Reihe	I	100°	0.0015 g	0.0028 g	nicht bestimmt
	II	50°	0.0010 g	0.0019 g	- -
	III	24°	0.0000 g	0.0000 g	- -
2. Reihe	IV	200°	0.0010 g	0.0019 g	0.0000 g
	V	200°	0.0011 g	0.0020 g	0.0000 g
	VI	150°	0.0002 g	0.0004 g	0.0011 g
3. Reihe	VII	100°	0.0015 g	0.0028 g	0.0013 g
	VIII	50°	0.0003 g	0.0006 g	0.0044 g
	IX	21°	0.0000 g	0.0000 g	0.0037 g
4. Reihe	X	200°	0.0018 g	0.0034 g	0.0000 g
	XI	100°	0.0002 g	0.0004 g	0.0011 g
	XII	22°	0.0000 g	0.0000 g	0.0051 g

Diese Versuche scheinen mir die Richtigkeit der vier ersten Sätze zu beweisen; sie zeigen, dass sowohl Wasserstoffhyperoxyd als auch Ozon sich bildet und beim Erhitzen der ozonisirten Luft die so gefundene Wassermenge regelmässig wächst, während die des Ozons ebenso gleichmässig abnimmt, bis bei 200° alles Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und alles Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt ist.

Nach Abschluss des zwölften Versuches wurden die Zwischenapparate (Trockner u. s. w.) ausgeschaltet und der die Kaliumjodidlösung enthaltende Kugelapparat *W* direkt mit der dem Apparat *F* vorhergehenden Waschflasche verbunden. Beim Durchleiten derselben Menge ozonisirter Luft in derselben Zeit und unter gleichen Bedingungen wurden 7.94 mg anstatt der in Versuch XII gefundenen 5.1 mg gefunden. Die Differenz von 2.84 mg, welche 36 pCt. der ursprünglich gebildeten Ozonmenge gleichkommt, entspricht dem durch die Zersetzung des gleichzeitig anwesenden Wasserstoffhyperoxyds entstandenen Verlust.

Hierdurch wird Satz 2 bestätigt und man sieht, dass Wasserstoffhyperoxyd und Ozon längere Zeit in verdünntem Zustande ohne grossen Verlust neben einander bestehen können,[1]) dass aber auch

[1]) Dieser Punkt ist auch entgegen den Angaben Schönbein's von Schöne festgestellt worden. Journ. f. prakt. Chem. 76, 180 u. Ann. Chem. Pharm. 196, 240.

die Menge des in dem ozonisirten Gase vorhandenen Wasserstoffhyperoxyds in einem nicht unbeträchtlichen Verhältnisse zu der des Ozons selbst steht. Vernachlässigt man für den Augenblick die geringen, in dem Waschwasser zurückgehaltenen Mengen an Wasserstoffhyperoxyd, so stellt sich das Verhältniss von diesem zum Ozon wie 1:3.

Die vom Waschwasser während sämmtlicher Versuchsreihen absorbirten Mengen an Wasserstoffhyperoxyd ergaben sich wie folgt: Der Kugelapparat *F*, der 47 ccm Wasser fasste, enthielt nach dem Eindampfen auf $\frac{2}{3}$ seines ursprünglichen Volumens (um etwa gelöstes Ozon auszutreiben) 0.2 mg H_2O_2. *G*, mit 26 ccm Inhalt, gab nach ähnlicher Behandlung desselben eine Reaktion, die 0.08 mg H_2O_2 entsprach; *H* lieferte 0.01 mg H_2O_2. Kurz, es wurden im Ganzen nur 0.29 mg H_2O_2 in allen Waschwässern zusammen gefunden. Da ferner Wasserstoffhyperoxyd in so verdünntem, gasförmigen Zustande nicht ganz ohne Einwirkung auf eine reine, neutrale Lösung von Kaliumjodid ist, so sind die in der Tabelle unter der Ueberschrift Ozon gegebenen Werthe um ein Geringes zu hoch.

Um schliesslich entscheiden zu können, ob Voraussetzung 5 richtig war, wurde der Versuch mit dem auf 200° erhitzten Rohre *N* wiederholt. Ich will nochmals erwähnen, dass bei allen früheren Versuchen bei dieser Temperatur eine neutrale Jodidlösung angewendet wurde und kein Freiwerden von Jod beobachtet werden konnte, während in diesem Versuche eine Zersetzung stattfand, welche 0.2 mg Ozon entsprach. Hierdurch ist also bewiesen, dass in einem Luftstrom, dem jede Spur von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon durch starkes Erhitzen entzogen ist, durch den vorhandenen Sauerstoff eine scheinbare Ozonreaktion hervorgebracht wird in dem Falle, dass man die zur Titration verwendete Kaliumjodidlösung angesäuert hat.[1])

Stevens Technologisches Institut, Hoboken, Vereinigte Staaten.

---

276. H. Schröder: Neue Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen. 3. Reihe.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Mai.)

§ 1. In der gleichen Weise, wie früher angegeben (diese Berichte XII, 561 und 1612), habe ich die nachfolgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. Chlorkohlenstoff = C_2Cl_6; m = 237. Von Kahlbaum. In schönen Krystallen schwach und angenehm terpentinartig riechend.

[1]) Siehe auch: Phil. Mag. April 1879. Journ. Amer. chem. soc. I, 18.

Wird fein gepulvert und in Mandelöl gewogen. Die Substanz reichte mir nur zu Einer Bestimmung aus:

$$s = 2.011 \text{ und } v = 117.8.$$

2. Phtalsäure = $C_8H_6O_4$; m = 166. Von Kahlbaum. Gepulvert in Benzol:

$$s = 1.593;\ v = 104.2$$
$$\text{und } s = 1.585;\ v = 104.8.$$

3. Chinon = $C_6H_4O_2$; m = 108. Von Kahlbaum. Schöne gelbe Nadeln. Wird fein gepulvert in Mandelöl gewogen:

$$s = 1.307;\ v = 82.6$$
$$\text{und } s = 1.318;\ v = 81.9.$$

4. Anthrachinon = $C_{14}H_8O_2$; m = 208. Von Kahlbaum. Feine, hellgelbe Nadeln.

In ganzen Nadeln in Olivenöl: $s = 1.438;\ v = 144.7$,
gepulvert - - $s = 1.419;\ v = 146.6$,
- - - $s = 1.425;\ v = 146.0$.

Nochmals aus Chloroform umkrystallisirt:

In ganzen Nadeln in Mandelöl: $s = 1.426;\ v = 146.1$.

5. Phenanthrenchinon = $C_{14}H_8O_2$; m = 208. Von Kahlbaum. Orangegelbe Nadeln und Prismen.

Gepulvert in Olivenöl: $s = 1.404;\ v = 148.2$,
- - - $s = 1.405;\ v = 148.1$.

6. Metanitrochlorbenzol = $C_6H_4NO_2Cl$; m = 157.5. Von Kahlbaum. Durchsichtige klare Tafeln. Riecht an der Luft schwach nach Blausäure; beim Pulvern lebhaft. Ist so zäh, dass es sich nicht eigentlich pulvern lässt. Die Substanz reichte nur zu Einer Bestimmung.

In ganzen Krystallen in Mandelöl: $s = 1.534;\ v = 102.6$.

7. Sulfocarbamid = CSN_2H_4; m = 76. Von Kahlbaum. (Thioharnstoff.) Ich hatte es nur Einmal bestimmt (diese Berichte XII, 562); und zwar:

Gepulvert in Benzol: $s = 1.406;\ v = 54.1$.

Ich bestimmte es nochmals:

Gepulvert in Olivenöl: $s = 1.450;\ v = 52.4$.

8. Diäthylcarbamid (Diäthylharnstoff) = $CO.N_2H_2.C_4H_{10}$; m = 116. Von Kahlbaum. Ist hygroskopisch, und wird daher über Schwefelsäure getrocknet, unmittelbar in eine im Platintiegel im Voraus abgewogene Menge Mandelöl eingeführt, und nach Wägen in der Luft, mit einem Glasstab möglichst zerdrückt und gerührt, dann unter Mandelöl gewogen. Ich erhielt:

$$s = 1.040;\ v = 111.6$$
$$\text{und } s = 1.043;\ v = 111.3.$$

9. Guanidincarbonat = $(CN_3H_5)_2 . H_2CO_3$; m = 180. Von Kahlbaum. Gut krystallisirt. Gepulvert in Petroleumäther:

s = 1.251; v = 143.9
und s = 1.238; v = 145.4.

10. Styracin (Zimmtsaures Styryl) = $C_9H_7 . C_9H_9O_2$; m = 264. Von Kahlbaum. Feine, weisse Nadeln. Den Schmelzpunkt fand ich zu 40 bis 41°. Miller (Rep. der Pharm. 24, 1) bestimmte ihn zu 44°.

Gepulvert in Olivenöl: s = 1.154; v = 228.8,
- - - s = 1.159; v = 227.8.

11. Citraconsäure = $C_5H_6O_4$; m = 130. Von Schuchardt An der Luft zerfliesslich, wie ich angegeben finde, war das mir vorliegende Präparat nicht.

Fein gepulvert in Mandelöl: s = 1.618; v = 80.4,
- - - Petroleumäther: s = 1.616; v = 80.5.

12. Itaconsäure = $C_5H_6O_4$; m = 130. Von Schuchardt. In Nadeln krystallisirt.

Gepulvert in Mandelöl: s = 1.632; v = 79.7,
- - - s = 1.573; v = 82.6.

Warum beide Bestimmungen so beträchtlich differiren, habe ich nicht ermitteln können.

13. Pyroweinsäure = $C_5H_8O_4$; v = 132. Von Schuchardt. Feines, weisses Pulver.

In Petroleumäther: s = 1.413; v = 93.4,
- - s = 1.408; v = 93.8.

14. Harnsäure = $C_5H_4N_4O_3$; m = 168. Von Schuchardt. Aeusserst feines, schneeweisses Pulver.

In Alkohol: s = 1.855; v = 90.6,
- - s = 1.893; v = 88.8.

15. Cyanursäure (Tricyansäure) = $Cy_3H_3O_3 . H_4O_2$; m = 165. Von Kahlbaum. In grossen Prismen krystallisirt. Giebt ein feines, schneeweisses Pulver. Dieses gab mir:

In Mandelöl: s = 1.722; v = 95.8,
- - s = 1.735; v = 95.1.

16. Camphersäure = $C_{10}H_{16}O_4$; m = 200. Von Kahlbaum. Der Schmelzpunkt wird zu 175 bis 178° angegeben. Das mir vorliegende Präparat hatte den Schmelzpunkt 177 bis 178°. Gut krystallisirt; giebt ein schneeweisses Pulver.

Gepulvert in Mandelöl: s = 1.195; v = 167.5,
- - - s = 1.191; v = 168.0.

17. Monobromcampher = $C_{10}H_{15}BrO$; m = 231. Von Kahlbaum. Den Schmelzpunkt fand ich normal = 76°. Lange,

durchsichtige Nadeln, die ein schneeweisses Pulver geben, beim Pulvern aber etwas nach Campher riechen. Ist in Mandelöl nicht völlig unlöslich.

Gepulvert in Mandelöl: s = 1.437; v = 160.8,
- - - s = 1.449; v = 159.4.

18. Benzoësäure = $C_7H_6O_2$; m = 122. Für Benzoësäure habe ich (diese Berichte XII, 562) mitgetheilt:

In Olivenöl: s = 1.291; v = 94.5.

In gesättigter weingeistiger Lösung: s = 1.297 bis 1.288; v = 94.1 bis 94.7.

Da ich mich überzeugt habe, wie leicht es bei Wägungen in Lösungen möglich ist, dass diese Lösungen nicht völlig gesättigt sind, so habe ich die Wägung von Benzoësäure auch in stärkerem Weingeist ausgeführt. Es bildete sich dabei, bis sich die gerührte Substanz im Röhrchen absetzte, durch Verdunstung auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen von abgeschiedener Benzoësäure, das aber nicht benetzt und beim Einsenken des Röhrchens in die gesättigte Lösung abgeschwämmt wurde. Liegt hier die Möglichkeit, eine zu grosse Dichtigkeit zu erlangen, nicht fern, so hat man doch die Bürgschaft, nicht in ungesättigter Lösung abzuwägen und eine zu kleine Dichtigkeit zu erhalten. Ich fand nach der Reihe steigender Concentrationen des Weingeistes als Lösungsmittel geordnet:

s = 1.306; v = 93.4,
s = 1.314; v = 92.8,
s = 1.307; v = 93.4.

Ich kann aus der Gesammtheit dieser Versuche mit Benzoësäure nur den Schluss ziehen, dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler gross genug sind, um das Volum zwischen 92.8 und 94.6 als unsicher erscheinen zu lassen.

19. Nitroprussidnatrium = $Na_2FeCy_5.NO.H_4O_2$; m = 298. Ein Präparat der Weltzien'schen Sammlung gab mir in ganzen höhlungenfreien Krystallen in Benzol s = 1.713; v = 173.5.

Ein Präparat von Kahlbaum gab mir in ganzen dichten Krystallen in Petroleumäther s = 1.731; v = 172.1.

Dudley in Clarke's Labor. fand s = 1.687; v = 176.7.

20. Quecksilbercyanid = $HgCy_2$; m = 252. Von Kahlbaum. Klare quadratische Säulen. Giebt ein feines, schneeweisses Pulver. Ich fand:

gepulvert in Mandelöl: s = 3.990; v = 63.2,
- - - s = 4.011; v = 62.8.
Bei Clarke fand Creighton: s = 4.026; v = 62.6,
- - - Wittmann: s = 4.026; v = 62.6,
Clarke selbst fand: s = 4.036; v = 62.4,
Bödeker fand: s = 3.77 ; v = 66.9.

Mit Ausnahme der Beobachtung von Bödeker stimmen alle anderen überein.

21. Silbercyanid = Ag Cy; m = 134. Von Kahlbaum. In krystallinischen Knollen.

Ich fand:

gepulvert in Mandelöl: s = 3.988; v = 33.6,

Gieseke bei Bödeker fand: s = 3.943; v = 34.0.

Da das Präparat nicht frisch war, und sich die Silbersalze am Licht allmählig reduciren, bin ich geneigt, die Bödeker'sche Bestimmung für genauer zu halten als die meinige.

22. Protocatechusäure und Gallussäure. In Bezug auf die in diesen Berichten XII, 1612 mitgetheilten Dichtigkeitsbestimmungen dieser beiden Säuren habe ich zu bemerken, dass es, ich weiss nicht durch welchen Umstand, meiner Aufmerksamkeit entgangen ist, dass diese beiden Säuren mit einem Atom Wasser krystallisiren. Man hat daher:

Protocatechusäure = Carbohydrochinonsäure
$= C_7 H_6 O_4 . H_2 O$; m = 172.

Gepulvert in Benzol: s = 1.542 bis 1.541; v = 111.6 bis 111.7.

Gallussäure (Trioxybenzoësäure, Dioxysalicylsäure)
$= C_7 H_6 O_5 . H_2 O$; m = 188.

Gepulvert in Olivenöl: s = 1.703 u. s = 1.685; v = 110.4 u. v = 111.5.

Der Schluss, den ich aus dem Isosterismus beider Säuren auf einfache Condensationen des Sauerstoffs gezogen habe, bleibt gültig, denn ihr Isosterismus bleibt bestehen, wenn man den Wassergehalt in Rechnung bringt.

§ 2. Ich habe auch einige Alkaloïde auf ihre Dichtigkeit bestimmt. Ich verdanke sie in grosser Reinheit Hrn. Hesse in Feuerbach bei Stuttgart. Sie sind alle aus Opium gewonnen. Ich erhielt:

1. Morphin = $C_{17} H_{19} NO_3 . H_2 O$; m = 303. Gut krystallisirt.

In ganzen Krystallen in Petroleumäther: s = 1.326; v = 228.5,

- - - - - s = 1.317; v = 230.1.

2. Codeïn = $C_{18} H_{21} NO_3 . H_2 O$; m = 317. Grössere krystallinische Massen.

Gepulvert in Petroleumäther: s = 1.323; v = 239.6,

- - - s = 1.311; v = 241.8.

3. Thebaïn = $C_{19} H_{21} NO_3$; v = 311. Silberglänzende Blättchen.

In Petroleumäther: s = 1.305; v = 238.3,

- - s = 1.282; v = 242.6.

4. Laudanin = $C_{20} H_{25} NO_4$; m = 343. In grösseren Krystallen und krystallinischen Knollen.

Fein gepulvert in Petroleumäther: s = 1.256; v = 273.1,
- - - - s = 1.255; v = 273.3.

5. Cryptotopin = $C_{21} H_{23} NO_5$; m = 369. Feine Kryställchen.

In Petroleumäther: s = 1.351; v = 273.1.

6. Papaverin = $C_{21} H_{21} NO_4$; m = 351. Feines Pulver.
In Petroleumäther: s = 1.337; v = 262.5,
- - s = 1.308; v = 268.4,
- Mandelöl: s = 1.317; v = 266.5.

7. Narkotin = $C_{22} H_{23} NO_7$; m = 413. Sehr feine glänzende Nadeln.

Als solche in Petroleumäther: s = 1.395; v = 296.1,
- - - - s = 1.391; v = 297.0,
- - - - s = 1.374; v = 300.6.

Die ausserordentlich rasche Verdunstung des Petroleumäthers einerseits, und seine bedeutende Ausdehnung oder Zusammenziehung mit jeder kleinen Temperaturänderung andererseits erschweren genaue Bestimmungen; doch kenne ich keine andere Flüssigkeit, in welcher die erwähnten Alkaloïde ebenso unlöslich oder schwer löslich sind.

§ 3. Durch vorstehende Messungen ist wieder eine Reihe lehrreicher Beziehungen festgestellt.

Für Pyrocatechin = $C_6 H_6 O_2$ habe ich beobachtet:
v = 81.6 — 82.1 (diese Berichte XII, 563);
Für Hydrochinon = $C_6 H_6 O_2$ habe ich beobachtet:
v = 82.6 — 83.1 (diese Berichte XII, 563);
Für Chinon = $C_6 H_4 O_2$ habe ich beobachtet:
v = 81.9 — 82.6 (No. 3 oben).

Es ist also Chinon mit Pyrocatechin und Hydrochinon isoster, obwohl es 2 H weniger enthält. Ein neuer Beleg für einfache Condensationsverhältnisse.

§. 4. Für Carbamid = $CO . N_2 H_4$ ist beobachtet:
v = 44.4 bis 45.3 d. Ber. XII, 562.

Für Diäthylcarbamid = $CO . N_2 H_2 . C_4 H_{10}$ habe ich unter No. 8 beobachtet:

v = 111.3 — 111.6.

Beide müssen sich entsprechend der Zusammensetzungsdifferenz $C_4^4 H_8^8$ um 12 Steren unterscheiden. Die beobachtete Volumdifferenz ist in der That etwa 66 = 12 × 5.5. Es sind diese Verbindungen wohl aufzufassen als:

Carbamid = $C_1^1 O_1^2 . N_2^2 H_4^4 = 8 \times \overline{5.58} = \underline{44.6}$.

Diäthylcarbamid = $C_1^1 O_1^2 . N_2^2 H_2^1 . C_4^4 H_{10}^{10} = 20 \times \overline{5.58} = \underline{111.6}$.

§ 5. Die isomeren Säuren Itaconsäure und Citraconsäure $= C_5 H_6 O_4$ sind, wie in der Regel die einer Klasse angehörenden isomeren Körper, isoster, d. h. von gleichem Volum. Beide gehen durch nascirenden Wasserstoff in Pyroweinsäure $= C_5 H_8 O_4$ über, von welcher sie sich, ihrer Zusammensetzungsdifferenz 2H entsprechend, um 2 Steren unterscheiden. Die Pyroweinsäure $= C_5 H_8 O_4$ und Bernsteinsäure $= C_4 H_6 O_4$, erstere zu 93.5, letztere zu 77 etwa beobachtet, bilden mit der Oxalsäure eine Reihe homologer zweibasischer Säuren. Die Volume der Pyroweinsäure $= C_5 H_8 O_4 = 93.5$ und der Bernsteinsäure $= C_4 H_6 O_4 = 77$ etwa, unterscheiden sich, der Zusammensetzungsdifferenz $C_1^1 H_2^1$ entsprechend, um drei Steren.

Es bestätigt sich daher immer wieder die von mir ermittelte Thatsache, dass Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Allgemeinen den Raum einer Stere erfüllen. Besondere Körpergruppen sind durch specifische Condensationen oder Expansionen einzelner Elemente charakterisirt.

§ 6. In Bezug auf die Alkaloïde kann ich vorerst nur darauf aufmerksam machen, dass Cryptotopin mit Laudanin und Codeïn mit Thebain isoster erscheinen.

§ 7. Ich habe in meiner letzten Mittheilung (diese Berichte XII, 1614) auf die rein empirische Thatsache aufmerksam gemacht, dass sich sehr viele der mitgetheilten Volume als Multipla von 5.8 bis 6.0, i. M. von 5.9 betrachten lassen, und dass sich, wenn man von dieser Auffassung ausgeht, für den Benzolkern eine Stere mehr ergiebt, als er Elementaratome enthält. Ich muss schon hier bemerken, dass dieser empirischen Wahrnehmung kein allzu grosses Gewicht beizulegen ist; denn die beobachteten Volume lassen sich ebenso genau in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen auch als Multipla einer anderen Stere, z. B. von $\overline{5.1}$ bis $\overline{5.3}$ betrachten, und dann ergeben sich für den Benzolkern zwei Steren mehr, als er Elementaratome enthält.

Eine sehr weitgehende Uebereinstimmung in der Volumconstitution fester und flüssiger Verbindungen, welche ich an anderer Stelle nachzuweisen gedenke, dürfte die nöthigen Anhaltspunkte bieten, um zu entscheiden, welcher Auffassung der Vorzug zu geben ist.

Karlsruhe, 24. Mai 1880.

277. E. Erlenmeyer: Ueber Amidomilchsäuren verschiedenen Ursprungs.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Anschliessend an die Schlussbemerkung meiner Notiz über Oxypropionsäure (diese Berichte XIII, 457) habe ich noch einige Mittheilungen zu machen.

Nachdem Herr Kinkelin die durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Chlormilchsäure entstandene Amidomilchsäure näher untersucht hatte, fiel mir auf, dass sich die Löslichkeit dieser Verbindung mehr derjenigen nähert, welche Melikoff[1]) für seine Amidoverbindung beobachtet hat, als der Löslichkeit, welche Cramer[2]) für das Serin angiebt. Unsere Verbindung konnte daher ebenso wenig wie die Melikoff's Serin sein, es liess sich eher vermuthen, dass Melikoff's Amidosäure mit der unsrigen identisch sei. Man weiss, wie leicht Acetylenoxyd Ammoniak addirt, die Oxypropionsäure ist aber carboxylirtes Aethylenoxyd und entsteht, wie wir gesehen haben, durch Einwirkung von Alkalien sowohl auf die α-Chlorhydracrylsäure, als auf die β-Chlormilchsäure. Es lag daher der Gedanke nahe, dass sich bei Melikoff's wie bei unserer Darstellung der Amidosäure aus den resp. Chlorverbindungen zuerst durch Einwirkung von Ammoniak Oxypropionsäure gebildet und dass diese Ammoniak addirt habe. Bei solchem Verlauf musste natürlich Melikoff's Amidosäure mit der unsrigen identisch sein.

Ich liess daher Hrn. Kinkelin eine alkoholische Lösung von Oxypropionsäure mit alkoholischem Ammoniak erhitzen. Es bildete sich in der That eine Amidosäure, wie dies ja auch Melikoff (diese Berichte XIII, 958) beobachtet hat. Aber diese Amidosäure zeigte sich auch in allen ihren Eigenschaften und in ihrer Krystallform, welche Herr Prof. K. Haushofer die Güte hatte zu vergleichen, mit der aus β-Chlormilchsäure dargestellten übereinstimmend. Und ich zweifle nicht daran, dass auch Melikoff der Hauptsache nach dieselbe Amidosäure aus der α-Chlorhydracrylsäure erhalten hat. Gleichwohl erachte ich es für möglich, dass sich bei seinem Versuch neben der Amidosäure durch Addition von Ammoniak zu Oxypropionsäure, wobei das Amid aller Wahrscheinlichkeit nach in die β-Stellung tritt, auch eine gewisse Menge des leichter löslichen Serins durch Eintreten von Amid an die Stelle des Chlors in der α-Chlorhydracrylsäure entstanden ist; denn nach Melikoff's[3]) Angabe bedarf seine

[1]) Diese Berichte XII, 2228.
[2]) Journ. pract. Chem. 96, 94.
[3]) Diese Berichte XII, 2227.

Amidoverbindung eine geringere Menge Wasser zur Lösung, als nach Hrn. Kinkelin's Versuchen die Amidosäuren aus β-Chlormilchsäure und aus Oxypropionsäure, welche bis auf den letzten Tropfen ihrer Lösungen Krystalle von gleicher Form geliefert haben.

Da ich von dem Serin ein Originalpräparat von Cramer in meiner Sammlung hatte, so war es natürlich von Interesse, dasselbe mit unserer Amidosäure zu vergleichen. Zunächst bat ich Hrn. Prof. Haushofer die Serinkrystalle zu bestimmen. Es ergab sich, dass dieselben zwar auch, wie die der künstlichen Amidosäuren, dem klinorhombischen System angehören, allein ganz andere Formen und Winkelverhältnisse zeigen. Die Löslichkeitsbestimmung ergab in der That, wie Cramer l. c. angiebt, dass sich 1 Th. Serin bei 20° in 24.7 Th. Wasser löst, und die Analyse lieferte mit der Formel, welche Cramer dem Serin gegeben hat, übereinstimmende Zahlen, so dass also an der Isomerie des Serins mit den künstlich dargestellten und bis jetzt genauer untersuchten Amidohydroxypropionsäuren nicht zu zweifeln ist.

Was die Benennung der Säure $C_3H_4O_3$ (über deren Constitution ja Melikoff mit mir einer Meinung ist, wie aus seinen in dem eben erschienenen Heft der Berichte Seite 956 und 957 entwickelten Bildungsgleichungen, welche mit den meinigen (diese Berichte XIII, 459) vollständig übereinstimmen, unzweifelhaft hervorgeht), so könnte man wohl sagen, dass bei der allgemeinen Regellosigkeit unserer Nomenclatur wenig darauf ankommt, ob man sie als Oxyacrylsäure oder Oxypropionsäure oder Glycidsäure bezeichnet, wenn man sich nur im Gedächtniss behalten kann, was unter diesen Benennungen zu verstehen ist. Ich habe daher auch nicht, wie Melikoff (diese Berichte XIII, 957) sagt, die Benennung Oxyacrylsäure „unpassend“ gefunden, sondern mir nur erlaubt nebenbei zu bemerken, dass die Säure

$$CH_2\text{---}CH\text{---}COOH$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$O$$

wohl richtiger Oxypropionsäure zu nennen sei — und zwar deshalb, weil sie als Propionsäure angesehen werden kann, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind und weil man die Verbindung

$$CH_2Br\text{---}CHBr\text{---}COOH$$

auch nicht Dibromacrylsäure, sondern Dibrompropionsäure genannt hat.

Dem Umstand, dass der Name Oxypropionsäure schon für Gährungsmilchsäure und für Hydracrylsäure gebraucht wird, habe ich keine Rechnung tragen zu müssen geglaubt, da ich diese beiden Säuren und ihr Analogen schon seit 16 Jahren als Hydroxysäuren bezeichne und zwar deshalb, weil das Radical OH, das ich Hydroxyl genannt habe, an die Stelle von Wasserstoff eingetreten ist.

Jedenfalls ist der Name Glycidsäure, welchen Melikoff (diese Berichte XIII, 957) vorschlägt, dem frühren: Oxyacrylsäure, weit vorzuziehen, ja er ist vor der Hand sogar besser, als der Name Oxypropionsäure, weil dieser auch der Pyrotraubensäure und der möglichen Aldehydsäure,

$$CHO\cdots CH_2\cdots COOH.$$

zukommt. Ich halte es deshalb auch für zweckmässig, der Glaser'schen Phenyloxyacrylsäure in Zukunft den besseren Namen Phenylglycidsäure beizulegen.

München, den 29. Mai 1880.

278. J. Piccard: Zur Dampfdichtebestimmung.

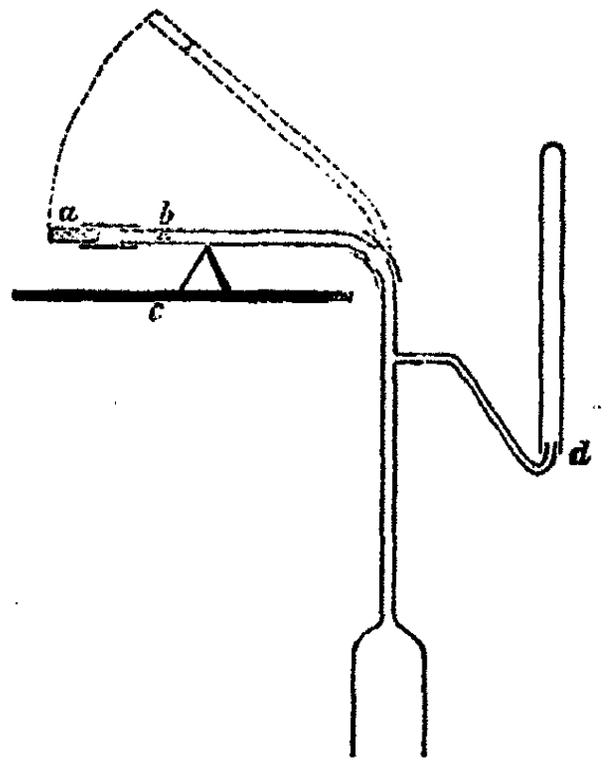
(Eingegangen am 1. Juni.)

Dem ausdrücklichen Wunsche meines verehrten Collegen V. Meyer entsprechend, erlaube ich mir folgende kleine Abänderung seines ursprünglichen Verfahrens zur Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung nachträglich zu veröffentlichen, wie ich sie schon vor anderthalb Jahren in der „Basler naturforschenden Gesellschaft" vorgeführt (Sitzungen vom 20. November und 19. Februar 1879) und ihm vor einigen Monaten mündlich mitgetheilt habe.

Es betrifft dies die Art der Einführung der Substanz, die ich, wie später auch V. Meyer, Crafts, und neuerdings L. Meyer es in etwas anderer Weise vorgeschlagen haben, bei geschlossenem Apparat ausführe. Auch ich machte nämlich die Beobachtung, dass das rasch auf einander folgende Abnehmen des Stopfens, Einwerfen des Fläschchens, wieder Zustopfen bis genau zur ursprünglichen Tiefe, und Aufsetzen der graduirten Röhre, den Operator in eine gewisse Unruhe versetzen; dass Ausströmen warmer Luft beim Oeffnen und Niederreissen kalter Luft beim Einwerfen der Substanz, sowie die Veränderung des Wasserniveau in der Entwicklungsröhre unter Umständen eine gewisse Unsicherheit verursachen können.

Sobald der Apparat eine nur annähernd constante Temperatur angenommen hat, führe ich die Substanz durch den Schlauchverschluss *a* vorläufig nur bis *b* in eine horizontale Seitenröhre ein, welche durch ein Stück Carton *c* vor aufsteigender Wärme geschützt ist. Alsdann warte ich ruhig ab, bis Wärme, Druck und Wasserniveau ihr vollkommenes Gleichgewicht gefunden haben. Nöthigenfalls kann durch weiteres Einschieben des Glasstabes *a* das Wasserniveau in *d* genau bis zur Ausmündung der Entwicklungsröhre eingestellt werden, wodurch die Uebelstände jenes schädlichen Raumes und die Nothwendigkeit einer sehr engen Röhre, somit auch jede Reibung und Druck-

differenz wegfallen. Erst wenn alles fertig hergestellt und die Messröhre aufgesetzt ist, wenn gar keine Aenderung im Volum sich zeigt, lässt man durch leichtes Neigen der horizontalen Röhre das Eimerchen hinuntergleiten und legt sie in ihre ursprüngliche Lage wieder hin. Es ist nur zu beachten, dass die seitliche Röhre, die als Wartplatz für die Substanz dient, sanft und offenwinklig gebogen und die verticale Röhre an ihrem oberen Ende ein wenig trichterförmig erweitert sei, damit das Eimerchen an der Verbindungsstelle nicht hängen bleibt.



Für flüchtige Substanzen scheint mir der Wartplatz in einer vor Wärme geschützten Seitenröhre richtiger angebracht, als unmittelbar über dem heissen Verdampfungsapparat, wie diess bei den anderweitig vorgeschlagenen Stoss-, Klemm-, oder Drehvorrichtungen der Fall ist. Im Uebrigen glaube ich, dass man bei einiger Uebung und Vorsicht mit dem ursprünglich einfacheren Apparat auch sehr genaue Resultate erlangen könne.

Ich benutzte ferner die gegebene Gelegenheit, um zu zeigen, was V. Meyer wohl als selbstverständlich nicht zu veröffentlichen für nöthig hielt, dass man mit grosser Zeitersparniss beliebig viele Bestimmungen unmittelbar nach einander ausführen könne, ohne den Apparat vom Feuer weg zu nehmen und ohne die früheren Eimerchen zu entfernen, wenn man nach jeder Operation, mittelst einer enggezogenen Röhre, die man bis zum Boden des Verdampfungsapparates einführt und mit einer Saugvorrichtung verbindet, die Dämpfe aussaugt und durch Luft verdrängt.

Basel, Universitätslaboratorium, Mai 1880.

279. A. Ladenburg: Die Tropëine.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Schon in einer früheren Abhandlung (vgl. diese Berichte XIII, 106) habe ich einige Mittheilungen über Basen gemacht, welche aus Tropin und organischen Säuren beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entstehen und habe für dieselben den Namen Tropëine vorgeschlagen. Ich will heute einige neue Beobachtungen über denselben Gegenstand ergänzend hinzufügen, wobei ich bemerke, dass das Oxybenzoyltropëin, das Paraoxybenzoyltropëin und das Benzoyltropëin gemeinschaftlich mit Hrn. G. Meyer untersucht wurden, der seine Beobachtungen ausführlich in seiner Inauguraldissertation (Kiel 1880) niedergelegt hat.

1) Oxybenzoyltropëin, $C_{15}H_{19}NO_3$, wird aus gleichen Theilen von Tropinchlorhydrat und Oxybenzoësäure durch Abdampfen mit nicht zu verdünnter Salzsäure dargestellt. Nach 6 Tagen wird das von Salzsäure möglichst befreite Produkt durch überschüssiges Kaliumcarbonat gefällt und die ausgeschiedene Base durch Filtration getrennt und abgepresst. Sie wird durch Lösen in heissem Alkohol und Eingiessen in Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 45 pCt. der theoretischen. Das Oxybenzoyltropëin bildet feine, bisweilen rosettenförmig gruppirte Blättchen, die sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether löslich sind, sich aber in Säuren und Alkalien leicht lösen. Die Base schmilzt bei 226°. Ihre Analyse ergab:

Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3$		Gefunden		
C	68.96	69.10	68.85	
H	7.27	7.75	7.75	
N	5.36	—	—	5.31.

Das Chlorhydrat der Base scheidet sich aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure krystallinisch aus. Es bildet Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3$, HCl		Gefunden
Cl	11.93	11.84.

Das Sulfat krystallisirt beim Verdampfen der neutralen Lösung nur schwierig. Bessere Krystalle gewinnt man durch Auflösen des Verdampfungsrückstands in Alkohol und Fällung durch Aether.

Berechnet f. $(C_{15}H_{19}NO_3)_2$, SO_4H_2, $4H_2O$		Gefunden
H_2O	10.40	10.71 (bei 130° getrocknet)
SO_4H_2	14.16	14.55.

Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Blättchen, die bei höherer Temperatur matt werden und zerfallen. In heissem Wasser sind sie löslich, in Alkohol unlöslich. Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $(C_{15}H_{19}NO_3, HCl)_2\ PtCl_4$	Gefunden
Pt 21.13	21.35.

Das Pikrat stellte gelbe, spitze Tafeln dar, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Das Golddoppelsalz ist ein gelbes, kaum krystallinisches, schwer lösliches Pulver. Das Perjodid fällt als bald erstarrendes Oel. Es krystallisirt in Blättern und giebt nach dem Trocknen Jod ab. Die Analyse stimmte auf ein Gemenge von Tri- und Pentajodid.

Aus der salzsauren Lösung fällt Quecksilberchlorid ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, Zinnchlorid giebt ein gut krystallisirendes, schwerlösliches Doppelsalz, Kaliumquecksilberjodid giebt eine weisse Fällung, die aus heissem Wasser krystallisirt; gelbes und rothes Blutlaugensalz erzeugen schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure geben in neutralen Lösungen amorphe Fällungen.

Die Lösungen dieser Base wirken schwach mydriatisch.

2) Paraoxybenzoyltropëin, $C_{15}H_{19}NO_3$, wird wie das Oxybenzoyltropëin gewonnen, man erhält aber nur 13 pCt. der theoretischen Ausbeute. Es bildet farblose, rhombische Blättchen, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 227°, nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält es 2 Moleküle Wasser, die bei 110° entweichen.

Ber. f. $C_{15}H_{19}NO_3, 2H_2O$	Gefunden
H_2O 12.12	12.23.

Die Analyse der trocknen Substanz ergab mit der Formel $C_{15}H_{19}NO_3$ übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	68.96	68.77
H	7.27	7.63
N	5.36	5.79.

Die Base ist in Säuren und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak löslich.

Das Nitrat wird durch verdünnte Salpetersäure aus der essigsauren Lösung in Nadeln gefällt, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Ber. f. $C_{15}H_{19}NO_3, HNO_3$	Gefunden
N 8.64	8.40.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus heissem Wasser in hübschen, orangefarbenen Blättchen gewonnen.

Ber. f. $(C_{15}H_{19}NO_3, HCl)_2\ PtCl_4, 2H_2O$	Gefunden
H_2O 3.71	3.76 (bei 120—130° getr.)
Pt 20.35	19.97

Das Pikrat fällt auch aus saurer Lösung krystallinisch aus und wird beim Umkrystallisiren in hübschen Prismen erhalten.

Ber. f. $C_{15}H_{19}NO_3$, $C_6H_3N_3O_7$		Gefunden
C	51.43	51.24
H	4.49	4.86.

Aus der salzsauren Lösung der Base fällt Goldchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, Kaliumquecksilberjodid giebt eine amorphe Fällung, die sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten krystallisirt. Jod in Jodkalium giebt ein zu Blättern oder Prismen erstarrendes Oel, Quecksilberchlorid giebt einen krystallinischen Niederschlag, gelbes und rothes Blutlaugensalz geben krystallinische Fällungen. Gegen Tannin und Phosphormolybdänsäure verhält sich die Base wie Oxybenzoyltropëin.

3) Orthooxybenzoyltropëin oder Salicyltropëin, $C_{15}H_{19}NO_3$. Dasselbe wurde früher schon beschrieben und ich habe hier nur Einiges nachzutragen.

Das Chlorhydrat der Base ist in Wasser nicht leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten in hübschen Blättchen oder Prismen. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen Blättern, die an Hyoscyamingold erinnern.

Ber. f. $C_{15}H_{19}NO_3$, HCl, $AuCl_3$		Gefunden
Au	32.69	32.48
C	30.02	29.99
H	3.42	3.33.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Platinsalz ergab bei der Analyse:

Ber. f. $(C_{15}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	38.58	38.68
H	4.28	4.53.

4) Benzoyltropeïn, $C_{15}H_{19}NO_2$. Die Darstellung geschieht wie die der anderen hier besprochenen Basen, nur setzt man zweckmässig von Zeit zu Zeit etwas Benzoësäure zu der Reaktionsmasse.

Es bildet seideglänzende, geruchlose Blättchen, von ähnlichem Aussehen wie Salicyltropeïn, auch der Schmelzpunkt ist fast derselbe, nämlich 58°. Ueber Schwefelsäure zerfallen sie zu einem harten Pulver, indem sie von 2 Molekülen Wasser $\frac{5}{3}$ Moleküle verlieren. Dabei sinkt der Schmelzpunkt auf 37°.

Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3$, $2H_2O$		Gefunden
C	64.05	64.34
H	8.18	8.42
N	4.98	5.20.

Die Wasserbestimmung durch Trocknen über Schwefelsäure ergab:

Berechnet für $\frac{5}{3}H_2O$	Gefunden			
10.67	10.70	10.81	10.75	10.52.

Die Analyse der so getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet für $3\,C_{15}H_{19}NO_2, H_2O$	Gefunden
C	71.71	72.02
H	7.83	8.14.

Beim Verdunsten der entwässerten ätherischen Lösung erhält man harte Krystalle von narkotischem Geruch und dem Schmelzpunkt 41 bis 42°. Diese verflüchtigen sich ohne Rückstand bei vorsichtigem Erhitzen im Glasröhrchen. Das Sublimat ist wasserfreies Benzoyltropeïn:

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_2$	Gefunden
C	73.47	73.49
H	7.75	7.80.

Das Benzoyltropeïn ist eine starke Base und löst sich leicht in Säuren ausser in Salpetersäure. Beim Behandeln der Base mit der letztgenannten Säure fällt das Nitrat sehr bald aus. Es wird abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in Nadeln gewonnen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_2, HNO_3$	Gefunden
N	9.09	9.23.

Das Pikrat bildet spitze scheinbar rhombische Tafeln, die sehr schwer selbst in heissem Wasser und auch in Alkohol löslich sind, leichter löslich in einem Gemenge beider.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_2, C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
C	53.16	53.03
H	4.64	4.93.

Das Chloroplatinat krystallisirt in orangefarbenen Blättern, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Berechnet für $(C_{15}H_{19}NO_2, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$		Gefunden
H_2O	3.83	4.01
Pt	21.05	20.63.

In den Lösungen des Benzoyltropeïns erzeugt Goldchlorid einen schwer löslichen, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag; durch Jod in Jodkalium entsteht ein braunes Oel, Quecksilberchlorid bildet in nicht zu verdünnten Lösungen ein krystallinisches Doppelsalz, Kaliumquecksilberjodid liefert ein rasch erstarrendes Oel, Ferro- und Ferricyankalium geben krystallinische Niederschläge, Tannin und Phosphormolybdänsäure amorphe Fällungen, die sich in Säuren lösen.

Das von Buchheim durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Tropin dargestellte Benzoyltropin scheint neben einem in Wasser leicht löslichen Körper kleine Mengen von Benzoyltropeïn zu enthalten.

5) Phtalyltropëin, $C_{24}H_{32}N_2O_4$. Diese Base entsteht so schwierig und in so kleiner Menge, dass ich zu den früheren Angaben nur noch die Analyse eines in schönen Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes hinzufügen kann. Obgleich dieselbe keine genügende Uebereinstimmung ergab, so zeigt sie doch die zweisäurige Natur der Base, die bis dahin nicht erwiesen war.

Berechnet für $(C_{24}H_{32}N_2O_4\,2HCl, PtCl_4)$		Gefunden
C	34.96	34.22
H	4.36	4.19.

6) Atropyltropëin oder Anhydro-Atropin, $C_{17}H_{21}NO_2$. Auch Atropasäure bildet mit Tropin bei längerem Abdampfen mit Salzsäure ein Tropëin, doch entsteht dasselbe nur in sehr geringer Menge. Da ich die Base bisher nur als Oel erhalten konnte, so wurde das rohe, bei der Darstellung entstandene Chlorhydrat derselben in Wasser gelöst, von der gebildeten zähen Masse (Isatropasäure etc.) abgegossen, mit Aether zur Entfernung noch vorhandener Säuren ausgeschüttelt, und die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit nach Verjagung des gelösten Aethers durch Goldchlorid gefällt. Es fällt zunächst ein Oel, das rasch zu Klumpen zusammenballt. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich das Golddoppelsalz auch wieder ölig aus, krystallisirt aber dann in kleinen Nadeln. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_2, HCl, AuCl_3$		Gefunden
C	33.43	33.70
H	3.60	3.89.

7) Cinnamyltropëin, $C_{17}H_{21}NO_2$, gemeinschaftlich mit Hrn. Schulz untersucht. Dasselbe entsteht aus zimmtsaurem Tropin und Salzsäure. Die Ausbeute ist mässig, etwa 30 pCt. der theoretischen. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat mit wenig Thierkohle entfärbt und die Lösung durch überschüssiges kohlensaures Kali gefällt. Das sich ausscheidende Oel erstarrt sehr bald krystallinisch. Diese Krystalle wurden filtrirt, abgepresst, in wenig Alkohol gelöst und durch Eingiessen in Wasser wieder ausgefällt. Beim Stehen krystallisirt der Niederschlag rasch.

Das Cinnamyltropëin krystallisirt in kleinen Blättchen. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 70°. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	75.27	74.79	74.86
H	7.72	8.37	8.12.

Die zweite Analyse ist mit besser gereinigtem Material ausgeführt.

Die neutrale Lösung des Chlorhydrats dieser Base krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in seideglänzenden Blättchen.

Das Platindoppelsalz fällt als Oel, das allmählich erstarrt. Aus heissem Wasser wird es in glänzenden mikroskopischen Krystallen gewonnen.

Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO_3, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	42.78	43.13
H	4.62	4.45.

Das Golddoppelsalz fällt auch erst ölig, erstarrt aber sofort. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und wird daraus in hübschen Nadeln gewonnen.

Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_3, HCl, AuCl_3$		Gefunden
C	33.43	33.62
H	3.60	3.83
Au	32.15	31.98

In neutraler Lösung entsteht durch Gerbsäure eine amorphe Fällung, die in Salzsäure leicht löslich ist. Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid und Jod in Jodkalium geben auch in saurer Lösung krystallinische Niederschläge.

Dieselbe Base entsteht auch in geringer Menge aus phenylmilchsaurem Tropin und Salzsäure, bei welcher Reaktion das Auftreten einer dem Atropin isomeren Base erwartet wurde. Die gebildete Base wurde in das Platinsalz verwandelt und dieses analysirt.

Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	42.78	42.79
H	4.62	5.16
Pt	20.62	20.32.

Das Cinnamyltropëin wirkt nicht oder doch nur sehr schwach mydriatisch, es ist aber ein starkes Gift: 0,03 g tödten einen Frosch in 3 Minuten.

8) Oxytoluyltropëin oder Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$. Ueber diese Base habe ich früher schon Angaben gemacht, die ich heute vervollständige.

Die Base bildet sich verhältnissmässig rasch, und man erhält eine gute Ausbeute (etwa 50 pCt. der theoretischen). Im festen Zustand habe ich dieselbe auch jetzt noch nicht erhalten und daher auch nicht analysirt. Dagegen habe ich ausser den früher beschriebenen noch eine Reihe anderer krystallinischer Salze gewinnen können.

Das Bromhydrat lässt sich leicht krystallinisch erhalten, so dass es direct aus der rohen Base dargestellt werden kann. Die so gewonnene krystallinische Masse gab nach dem Abpressen bei der Brombestimmung folgende Zahlen, welche die annähernde Reinheit des Salzes darthun:

Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_3.HBr$		Gefunden
Br	22.48	22.97.

Wird dasselbe aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man es in grössern, zu Warzen vereinigten Krystallgruppen, die ganz reines Salz sind.

Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_2 . HBr$		Gefunden
C	53.92	53.97
H	6.18	6.41.

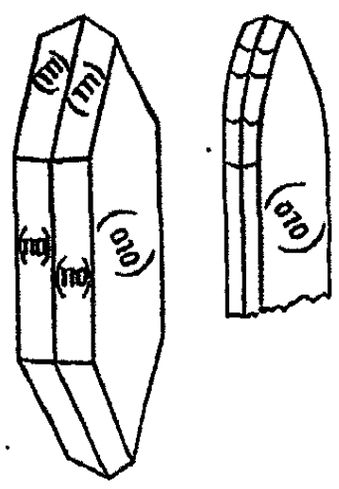
Mein College Herr Professor v. Lasaulx hat gütigst die krystallographische Bestimmung dieser Verbindung übernommen und machte dabei folgende Beobachtungen:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.4135 : 1 : 0.4716$.

Beobachtete Formen (siehe Figur):

$\infty P(110)$; $\infty \breve{P} \infty (010)$; $P(111)$.



Ausserdem eine oder mehrere spitze Pyramiden, die aber nicht bestimmbar waren. Die Flächen der Pyramiden sind sehr unregelmässig ausgebildet und durch Uebergänge der einen in die andere so abgerundet, dass sie keine Messung mit dem Reflectionsgoniometer gestatten. Der Prismenwinkel war genau zu messen. Zur Bestimmung des Axenverhältnisses b : c wurde der unter dem Mikroskop ebenfalls mit ziemlicher Genauigkeit messbare Winkel der Polkanten im makrodiagonalen Schnitt benutzt. Die Krystalle sind alle nur mit einem Pole ausgebildet. Spuren einer Spaltbarkeit nach o P.

Winkel $\infty P : \infty P = 44^0\ 56'$ gemessen.

Neigung der schärferen Polkanten	$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$	$=$	$50^0\ 30'$	gemessen
- - stumpferen -	$\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$	$=$	$82^0\ 31'$	berechnet
Schärfere Polkanten der Pyramide	P : P	$=$	$88^0\ 14'$	berechnet
Stumpfere - - -	P : P	$=$	$34^0\ 34'$	berechnet
Randkanten der Pyramide . . .		$=$	$50^0\ 59'$	

In den drei Hauptschnitten zeigen die Krystalle parallele und senkrechte optische Orientirung. Die optischen Axen liegen normal zum Brachypinakoid und in der Basis. Der scheinbare Winkel der optischen Axen:

$$2E = 69—70^0.$$

Doppelbrechung negativ.

Auch das Chlorhydrat krystallisirt nach längerem Stehen aus ganz concentrirter Lösung, doch wurden die Krystalle noch nicht näher untersucht.

Das Sulfat erhält man krystallisirt, wenn man nach der bekannten zur Darstellung von Atropinsulfat angegebenen Methode ar-

beitet. Das Salz lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und man erhält es dann in seideglänzenden Nadeln.

Die mydriatische Wirkung des Homatropins ist in der Klinik meines Collegen Hrn. Prof. Völkers einer genauen Untersuchung unterworfen worden. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass obgleich sie etwa ebenso energisch ist, wie die des Atropins, sie doch weit rascher, in 12 bis 24 Stunden, vorübergeht, während die des Atropins 8 Tage anhält. Das Homatropin ist daher bei Untersuchungen mit dem Augenspiegel dem Atropin bei Weitem vorzuziehen und wird hier auch schon seit längerer Zeit in dieser Art angewendet. Voraussichtlich wird dies bald auch anderwärts geschehen, und die Fabrik E. Merck in Darmstadt hat deshalb grössere Mengen des Körpers dargestellt.

Was die übrigen physiologischen Wirkungen des Homatropins betrifft, so hat Hr. Prof. Quincke einige Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass es ein weit schwächeres Gift ist als Atropin [1]), was gewiss für seine Anwendung als Mydriaticum nur als Vorzug aufgefasst werden kann.

---

280. J. Cosack: Derivate der Toluidine.

[Auszug aus der Inauguraldissertation.]

(Eingegangen am 4. Juni.)

Zum Ausgangsmaterial meiner Versuche in der Para- und Ortho-Reihe habe ich mich der käuflichen Basen bedient; jedoch habe ich das Orthotoluidin zuvor nach dem Rosenstiehl'schen Verfahren gereinigt. Das Metatoluidin habe ich mir nach einer Methode dargestellt, wie sie im Princip von Beilstein und Kuhlberg [2]) angegeben ist; doch habe ich ihre Ausführung wesentlich modificirt. Ich ging, wie jene Autoren, vom Paracettoluid aus, welches ich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure nitrirte. Während jene so lange Paracettoluid in Salpetersäure eintrugen, als noch eine Reaktion stattfand, löste ich diese Verbindung (10 g) in Eisessig (45 g) und versetzte diese Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure [1.47 (37 g) spec. Gew.]. Diese Art zu nitriren ist der ersteren bedeutend vorzuziehen. Die Bildung von Dinitroprodukten hat man hier kaum zu befürchten, da einerseits die Salpetersäure nie im Ueberschuss vorhanden ist, andrerseits ihre Einwirkung durch die Gegenwart von Eisessig abgeschwächt wird.

---

[1]) 0.05 g des Chlorhydrats erweiterten die Pupille, beschleunigten den Herzschlag und erzeugten Trockenheit im Munde eines Hundes, während das Thier sonst ganz munter blieb.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 1 und 156, 66.

Zur Abspaltung der Acetgruppe verfahr ich nach Angabe von Beilstein und Kuhlberg, doch eliminirte ich die Amidogruppe aus dem erhaltenen Nitrotoluidin nach dem Verfahren von Goldschmidt[1]). Auch zur Reduktion des Nitrotoluols bediente ich mich anderer Mittel, weil jene bei Anwendung von Zinn und Salzsäure neben Toluidin noch gechlorte Basen erhalten hatten. Anstatt dessen benutzte ich Zinnchlorür und Salzsäure und erzielte dadurch sowohl in Hinsicht der Ausbeute, wie der Reinheit des Präparates günstige Resultate, so dass mir diese Methode empfehlenswerth erscheint. Zwar ist in jüngster Zeit von O. Widmann[2]) eine andere Methode zur Gewinnung des Metatoluidins beschrieben worden, doch glaube ich kaum, dass durch dieselbe die Darstellung wesentlich vereinfacht wird.

Substituirte Harnstoffe[3]). Der Paratolylharnstoff wurde zuerst von Sell[4]) aus schwefelsaurem Toluidin und Kaliumcyanat und später von A. Steiner[5]) durch Einwirkung von Knallquecksilber auf Paratoluidin dargestellt.

Die entsprechenden Verbindungen der Ortho- und Metareihe habe ich nach ersterem Verfahren durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf die Chlorhydrate der Toluidine erhalten.

Orthototylharnstoff.

Leicht löslich in Aether und Alkohol, mässig leicht in heissem, jedoch unlöslich in kaltem Wasser. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in Blättchen, die bei 185° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$	Gefunden I.	II.
C	= 64.00 pCt.	63.86 pCt.	—
H	= 6.66 -	6.88 -	—
N	= 18.66 -	—	19.10 pCt.

Metatolylharnstoff,

Krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen und aus heissem Alkohol in einem Gemisch von Tafeln und Nadeln, die bei 142° schmelzen. Eine Analyse ergab: 63.94 pCt. Kohlenstoff, 6.50 pCt. Wasserstoff und 18.63 pCt. Stickstoff.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1624.
[2]) Diese Berichte XIII, 676.
[3]) Schon vor einiger Zeit habe ich kurz in diesen Berichten (XII, 1449) über einige Versuche mitgetheilt. Ich werde dieselben jetzt eingehender schildern und die noch später gefundenen Resultate hinzufügen.
[4]) Ann. Chemie Pharm. 126, 158.
[5]) Jahresbericht der Chemie 1875, 705.

Metaditolylharnstoff,

Erhalten durch Erhitzen von feuchtem Metatolylurethan.

$$2CO\begin{<}{l}NHC_7H_7\\OC_2H_5\end{<} + H_2O = CO(NHC_7H_7)_2 + CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in langen Nadeln anschiesst, die bei 217° schmelzen.

Berechnet für;	Gefunden	
$C_{15}H_{16}N_2O$	I.	II.
C = 75.00 pCt.	74.76 pCt.	—
H = 6.66 -	6.58 -	—
N = 11.66 -	—	11.30 pCt.

Dieselbe Verbindung habe ich nach der Methode von Weith[1]) durch Erhitzen von Toluidin mit Monotolylharnstoff auf 150—160° erhalten.

Substituirte Urethane.

Das Urethan des festen Toluidins wurde von A. W. Hofmann[2]) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Toluidin dargestellt. Die Ortho- und Metaderivate habe ich nach derselben Reaktion erhalten. In Betreff der Orthoverbindung verweise ich auf die vorher schon erwähnte Notiz, diese Berichte XII, 1479, und will nur noch die Resultate der Analyse beifügen.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{13}NO_2$	I.	II.
C = 67.04 pCt.	67.07 pCt.	—
H = 7.26 -	7.14 -	—
N = 7.82 -	—	7.81 pCt.

Metatolylurethan. Erhalten nach der Hofmann'schen Reaktion als ein Oel, das bei —47° noch nicht erstarrte. Die Resultate der Analysen sind: 66.59 pCt. Kohlenstoff, 7.87 pCt. Wasserstoff und 8.16 pCt. Stickstoff. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Im feuchten Zustande destillirt, zersetzt es sich in Ditolylharnstoff, Alkohol und Kohlensäure.

Substituirte Glycocolle.

Das Paratolylglycocoll wurde zuerst von Paul J. Meyer[3]) durch Zusammenschmelzen von Paratoluidin und Monochloressigsäure und später von P. Schwebel[4]) durch Erhitzen von chloressigsaurem Toluidin mit Toluidin und Wasser dargestellt. Die Orthoverbindung ist

---

[1]) Diese Berichte IX, 820.
[2]) Diese Berichte III, 653.
[3]) Diese Berichte VIII, 1158.
[4]) Diese Berichte VIII, 1128.

vor kurzer Zeit von Staats[1]) beschrieben. Ich habe diesen Körper nach derselben Reaktion erhalten, jedoch habe ich etwas abweichende Resultate erzielt.

Zunächst habe ich das chloressigsaure Salz so lange mit Wasser erhitzt, bis das überschüssig zugesetzte Toluidin gelöst war. Dieses währte ungefähr 5—6 Stunden; dennoch habe ich die Bildung des von Staats erwähnten rothen Farbstoffs nicht wahrgenommen. Auch habe ich die Verbindung nicht in speerförmigen Krystallen, sondern in Blättchen erhalten, die bei 143° schmolzen, und deren Kupfersalz in sehr kleinen Nadeln krystallisirte. Für die Reinheit meiner Präparate zeugen die Analysen.

Theorie	Versuch	
$C_9H_{11}NO_2$	I.	II.
C = 65.45 pCt.	65.41 pCt.	—
H = 6.66 -	6.55 -	—
N = 8.48 -	—	8.41 pCt.

Theorie für $(C_9H_{10}NO_2)_2$ Cu, 2 H_2O	Gefunden
Cu 14.85 pCt.	14.82 pCt.
H_2O 8.42 -	8.56 - .

Das Metatolylglycocoll habe ich nach dieser Reaktion nicht erhalten.

Imidbasen.

Die Paraverbindung wurde zugleich mit dem Diphenylamin und Phenyltolylamin von Girard[2]), de Laire und Chapoteaut entdeckt und nachher auch noch von Gerber[3]) nach dem von jenen angegebenen Verfahren dargestellt.

Mehrere Versuche, das Orthoditolylamin nach dieser Reaktion zu erhalten, hatten ein vollständig negatives Resultat; dagegen gelang es mir sehr leicht, das Metaderivat nach derselben zu gewinnen.

Metaditolylamin ist ein dickflüssiges, hellgelbgefärbtes Oel, das bei 319—320° siedet und beim längeren Stehen an der Luft eine tiefbraune Farbe annimmt. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, dagegen schwer in Säuren. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Berechnet für:	Gefunden		
$NH(C_7H_7)_2$	I.	II.	III.
C = 85.28 pCt.	84.75 pCt.	84.81 pCt.	—
H = 7.61 -	7.85 -	7.80 -	—
N = 7.10 -	—	—	7.05 pCt.

[1]) Diese Berichte XIII, 187.
[2]) Compt. rend. 68; 91 u. Ann. Chem. Pharm. 140, 346.
[3]) Diese Berichte VI, 446.

Nitrosoparaditolylamin, $N(C_7H_7)_2NO$.

Zu der salzsauren Lösung von Paraditolylamin setzte ich eine verdünnte, wässrige Lösung von Kaliumnitrit im geringen Ueberschuss, wodurch sofort eine Trübung entstand, die nach einiger Zeit unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages wieder verschwand. Dieser wurde filtrirt und nach mehrfachem Waschen mit Wasser zunächst aus absolutem und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt die Verbindung in prachtvoll gelb gefärbten Nadeln, die bei 103° schmelzen.

Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C = 74.33 pCt.	74.31 pCt.	—
H = 6.19 -	6.59 -	—
N = 12.38 -	—	12.10 pCt.

Im unreinen Zustande mit Wasser oder für sich erhitzt, zersetzt sie sich sehr leicht.

Acetmetaditolylamin, $N(C_7H_7)_2C_2H_3O$.

Erhalten nach einer Methode von Liebermann und Hörmann[1]) zunächst als ein dickflüssiges, fast syrupöses Oel, das ich zur Reinigung im luftverdünnten Raume (300 mm) destillirte. Es siedete unzersetzt bei 324°. Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu farblosen Tafeln, die bei 43° schmelzen.

Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 80.33 pCt.	80.106 pCt.	—
H = 7.11 -	7.32 -	—
N = 5.85 -	—	5.87 pCt.

Das Acetmetaditolylamin ist leicht löslich in Alkohol und Aether; es scheidet sich jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder flüssig ab, aus welchem Grunde es auf diesem Wege nicht gereinigt werden kann.

Chemisches Institut in Kiel.

---

281. Th. Weyl und B. von Anrep: Ueber die Ausscheidung der Hippursäure und Benzoësäure während des Fiebers.

[Aus dem physiologischen Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Da die HH. E. und H. Salkowski bei der Pankreasfäulniss der Eiweissstoffe die Phenylpropionsäure,

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots COOH,$$

auffanden und nachwiesen, dass dieser Körper im Organismus in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 319

Hippursäure übergeht, schien es von physiologischem Interesse zu sein die Ausscheidung der Hippursäure durch den Harn in Zuständen zu untersuchen, in welchen ein vermehrter Zerfall der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers bewiesen ist.

Derartige Bedingungen finden sich in dem als „Fieber“ bezeichneten Symptomcomplexe verwirklicht.

Die Bestimmung von Hippur- und Benzoësäure geschah nach der Methode von Bunge und Schmiedeberg mit den Abänderungen, welche Jaarsveld und Stokvis benutzten.

Unsere Resultate stellen wir in folgenden Sätzen zusammen:

1. Ein normales Kaninchen scheidet bei Ernährung mit Milch und Hafer Hippursäure, meist auch freie Benzoësäure aus.

2. Während des Fiebers scheidet ein Kaninchen mehr freie Benzoësäure, weniger Hippursäure aus, als während des normalen Zustandes.

3. Der Grund für die unter No. 2 mitgetheilten Thatsachen kann nicht allein auf einem Mangel an Glycocoll beruhen.

4. Während des Fiebers producirt das Kaninchen wahrscheinlich nicht mehr Benzoësäure, als während des normalen Zustandes. Die unter No. 2 angegebenen Thatsachen beruhen also nur auf einer veränderten „Vertheilung“ der Benzoësäure.

5. Ein normaler Hund scheidet bei Eiweiss- (Fleisch-) + Fett- (Speck-) Nahrung stets Hippursäure, meist auch geringe Mengen „freier Benzoësäure“ aus.

6. Während des Fiebers nimmt die Ausscheidung der Hippursäure beim Hunde ab.

7. Ein normaler Hund scheidet bei Ernährung mit Eiweiss + Fett den grössten Theil eingeführter Benzoësäure als Hippursäure aus. Während des Fiebers wird ein grösserer Theil der eingeführten Benzoësäure in Form von freier Benzoësäure ausgeschieden, als während des normalen Zustandes. —

Die ausführliche Mittheilung erschien in der Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. IV (1880).

---

282. Julius Thomsen: Ueber die thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffs.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Hr. Berthelot hat vor Kurzem (Compt. rend. 90, 779) eine Reihe von Zahlen, bezüglich der thermischen Bildung der Oxyde des Stickstoffs u. s. w., veröffentlicht, die so vollständig mit den von

mir schon vorher in diesen Berichten XIII, 498 ff. publicirten Werthen übereinstimmen, als ob es meine eigenen Werthe wären. Da aber Hr. Berthelot ausdrücklich hervorhebt, dass alle Werthe die Resultate seiner eigenen Messungen sind, hat Hr. Berthelot dadurch einen eclatanten Beweis für die Genauigkeit der von mir vorher publicirten Werthe gegeben. Die Identität der Zahlen geht aus den folgenden Beispielen hervor:

Reaktion.	Thomsen.	Berthelot.
(N, O)	— 21 575c	— 21 600c
(N, O_2)	— 2 005c	— 2 600c
(N, O_3, H)	+ 41 510c	+ 41 600c
(N, O_3, K)	+ 119 480c	+ 118 700c
(N, O_3, Na)	+ 111 250c	+ 110 600c
(N, O_3, Ag)	+ 28 740c	+ 28 700c
(N_2 O_6, Sr)	+ 219 850c	+ 219 600c
(N_2, O_6, Ca)	+ 203 230c	+ 202 400c
(N_2, O_6, Pb)	+ 105 500c	+ 105 600c
(N_2, O_2, H_4)	+ 88 060c	+ 87 900c
(N_2, O_2, H_4)	+ 64 950c	+ 64 800c u. s. w.

Nur für Stickstoffoxydul, dessen Bildungswärme Hr. Berthelot ebenfalls gemessen hat, findet eine Abweichung statt, die aber ohne Einfluss auf die übrigen Werthe ist; sonst ist überall die völligste Uebereinstimmung.

Merkwürdigerweise scheint diese grosse Uebereinstimmung Hrn. Berthelot ganz entgangen zu sein, obgleich der genannte Forscher meine Mittheilung in diesen Berichten gelesen hat. Im Gegentheil glaubt Hr. Berthelot meine sämmtlichen Zahlen damit abfertigen zu können, dass er der Grundlage derselben die nöthige Garantie abspricht (vgl. Anmerkung l. c., 785). Die Grundlage meiner Messungen ist dieselbe, welche Hr. Berthelot vorher benutzt hatte, nämlich die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser; aber die Methode, welche Hr. Berthelot benutzte, war sehr ungenau, so dass sich die Zersetzungswärme um 8630c oder 12 pCt. zu hoch ergab. Ich habe in meiner Abhandlung XXXII (Journal für praktische Chemie [2] 21, 449), welche alles Detail meiner Untersuchung über die Oxyde des Stickstoffs enthält, ausführlich die Fehlerquellen der Berthelot'schen Methode

nachgewiesen. Meine dort beschriebenen, mit grosser Sorgfalt durchgeführten Versuche gaben für die Zersetzungswärme des Nitrits 71770° (Hr. Berthelot fand 80400°; Ann. chim. phys. [5] 6, 160).

Auf dieser Grundlage fussen nun meine übrigen Messungen, welche beispielsweise für die Bildungswärme des Stickoxyds

$$(N, O) = -21575^{c}$$

gegeben haben, während dieselbe nach der Untersuchung von Hrn. Berthelot, mit Berücksichtigung der berichtigten Bildungswärme des Ammoniaks, um etwa 8000 c stärker negativ ausfällt.

Nun findet aber Hr. Berthelot durch seine Explosionsversuche mit Stickoxyd und Cyan, dass die Bildungswärme des Stickoxyds

$$(N, O) = -21600^{c}$$

betrage, d. h. einen Werth, der mit dem meinigen identisch ist; denn Hr. Berthelot giebt die Zahlen in ganzen Hunderten. Da nun der von mir gefundene Werth sich nicht durch einen Schreibfehler anstatt einer anderen Zahl in der Berthelot'schen Mittheilung befindet, — denn die Zahl wird wiederholt als Resultat seiner eigenen Versuche angegeben, — zeigt die völlige Uebereinstimmung, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrits bei sorgfältig durchgeführten Versuchen eine zuverlässige Grundlage für die Bestimmung der Bildungswärme der Stickstoffverbindungen bildet. Dass es Hrn. Berthelot nicht glückte auf diesem Wege genaue Resultate zu erlangen, war in seiner mangelhaften Methode begründet.

Schon vor 6 Jahren hatte Hr. Berthelot durch Wiederholung meiner 2 Jahre vorher mitgetheilten Versuche zur Messung der übrigen Werthe, welche zur Berechnung der Bildungswärme der Stickstoffoxyde u. s. w. von mir benutzt wurden, die Genauigkeit meiner Resultate nachgewiesen; denn er gelangte zu Resultaten, die mit den meinigen fast identisch waren (vgl. diese Berichte VII, 379). Jetzt ist dasselbe der Fall bezüglich der Bildungswärme des Stickoxyds, über welchen Punkt unsere Angaben zuvor stark differirten; auch in diesem Punkte ist Hr. Berthelot jetzt zu mit den meinigen identischen Werthen gelangt. Bezüglich der Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs herrscht ja jetzt eine sehr erfreuliche Uebereinstimmung zwischen Hrn. Berthelot und mir; hoffentlich wird in der Zukunft die Uebereinstimmug sich auch auf fernere Untersuchungen erstrecken.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1880.

283. Karl Zulkowsky: Eine weitere Vereinfachung der Dumas'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Ich habe vor einigen Jahren für die Dumas'sche Stickstoffbestimmung ein einfaches Azotometer construirt [1]), welches in den Laboratorien sehr rasch Eingang fand und sich ebenso gut zur Untersuchung der Wässer auf den Gehalt an Stickstoffsäuren nach Schulze's Methode eignet.

Ritthausen findet diesen Apparat zweckmässig und bequem [2]), andere hingegen wie z. B. Schwarz und E. Ludwig [3]) haben Mängel an demselben erkannt, die sie durch eine Veränderung desselben zu beheben suchen.

Der Vollständigkeit halber muss ich noch erwähnen, dass Schiff schon vor 12 Jahren einen diesem Zwecke gewidmeten Apparat construirte [4]), und Reinitzer zeigte, dass eine entsprechend getheilte Glashahnbürette als Azotometer gebraucht werden kann [5]).

Die Mängel, welche Schwarz an meinem Apparate zu rügen hat, sind 1. die Unbequemlichkeit, welche die Entleerung der mit Luft gefüllten Messröhre verursacht und 2. das Zurücksteigen der Kalilauge, wenn der Gasstrom nicht ziemlich lebhaft unterhalten wird.

Dieselben Gründe dürften wohl auch E. Ludwig veranlasst haben meinen Apparat entsprechend zu modifiziren. Ich habe diese Mängel ebenfalls recht gut gefühlt und war seither bestrebt die ganze Methode der Stickstoffbestimmung einfacher und handgerechter zu gestalten.

Diese Aufgabe ist vollkommen geglückt, ohne dass ich mein Azotometer zu ändern genöthigt war, und die gasometrische Bestimmung des Stickstoffs organischer Körper ist nunmehr so leicht und rasch ausführbar, bedarf so geringer Vorbereitungen, dass sie auch in den Händen eines Anfängers ohne Schwierigkeit zu ganz zuverlässigen Resultaten führt.

Ich habe gefunden, dass das manchmal vorkommende Zurücksteigen der Kalilauge nicht in einer zu schwachen Kohlensäureentwickelung liegt, sondern in der Ungleichmässigkeit des Gasstromes. Eine ziemlich schwache Gasentwickelung, sobald sie nur regelmässig vor sich geht, verhindert das Uebersteigen ganz.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, p. 296.
[2]) Zeitschrift f. analytische Chemie 1878, p. 501.
[3]) Diese Berichte XIII, 771 und 883.
[4]) Diese Berichte XIII, 885.
[5]) Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie I, p. 36.

Obwohl es mir gelang die gewünschte Regelmässigkeit auf einfache Weise zu erzielen, so wurde noch zu allem Ueberflusse zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer ein kleines Bunsen'sches Ventil eingeschaltet. Das mehrmalige Umleeren des Messrohres, welches, wie es scheint, am meisten beanstandet wurde, ist durch eine abgeänderte Handhabung des Apparates überflüssig geworden. Nachdem also diese beiden Uebelstände beseitigt sind, finde ich keine Veranlassung irgend etwas an diesem Apparate zu ändern, welcher noch dazu vor allen übrigen den grossen Vorzug hat, dass er keinen Glashahn besitzt.

Die Glashähne sind unstreitig die schwachen Seiten eines jeden Apparates und dies umsomehr, je öfter sie benutzt werden.

Ich habe eine stattliche Anzahl der verschiedenartigsten, mit Glashähnen versehenen Gasapparate und es sind ohne Uebertreibung ca. $\frac{1}{4}$ derselben unbrauchbar, weil deren Hähne mehr oder weniger Schaden gelitten haben. Am häufigsten zeigt sich bei dem Hahnkegel ein Sprung senkrecht zu seiner Axe an der Stelle, wo sich die Querbohrung befindet und in dieser Verfassung befindet sich zur Zeit gerade der Ludwig'sche Apparat, den ich seit 1 Jahr in meinem Besitze habe.

Die grossen Vorzüge der Hempel'schen Gasbürette bestehen nicht zum geringsten Theil darin, dass der Verschluss nicht durch einen Glas-, sondern einen Quetschhahn erfolgt.

Die weitere Verbesserung, die ich bei der Stickstoffbestimmung angebahnt, bezieht sich auf die Art, wie die Verbrennung ausgeführt wird. Nach der früheren Art wurde das auf einer Seite zugeschmolzene Verbrennungsrohr mit Natriumbicarbonat und der Mischung von Kupferoxyd und der fraglichen Substanz gefüllt. Das hatte zur Folge, dass jede Bestimmung vor und nachher verschiedene Arbeiten nothwendig machte und jedesmal frisches Kupferoxyd zur Benutzung kommen musste. In Folge dessen nahm eine Stickstoffbestimmung viel Zeit und Material in Anspruch und dieses Missverhältniss trat dann recht fühlbar hervor, wenn solche Stickstoffbestimmungen sehr häufig und in rascher Aufeinanderfolge ausgeführt werden mussten. Die Abänderung, welche ich in der Ausführung getroffen, besteht, kurz gesagt, darin, dass ich, wie für die gewöhnliche Elementaranalyse, ein beiderseitig offenes Verbrennungsrohr benutze und mit demselben ein kurzes, mit Natriumbicarbonat gefülltes Rohr in Verbindung setze, welches als Kohlensäuregenerator zu dienen hat. Ein in dieser Weise vorgerichtetes Verbrennungsrohr gestattet die Einführung der Substanz in Schiffchen und dient, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse, für eine grössere Anzahl von Bestimmungen, bis es endlich durch die Einwirkung der Hitze unbrauchbar geworden.

Es fallen alle vorbereitenden Arbeiten hinweg, der Aufwand an Kupferoxyd ist bedeutend geringer.

Beschreibung des Apparates.

Der zur Ausführung der Stickstoffbestimmung dienende Apparat besteht aus 3 Theilen; diese sind: Der Kohlensäuregenerator *A*, das Verbrennungsrohr *B* und das Azotometer *C*.

Als Verschluss für die Röhren verwendet man Kautschukstöpsel, auf deren Form besonders Rücksicht zu nehmen ist. Stark conisch geformte schliessen ungenügend, es müssen daher solche ausgewählt werden, welche nahezu cylindrisch gestaltet sind.

Um eines gasdichten Verschlusses sicher zu sein, werden die Stöpsel mit concentrirtem Glycerin benetzt. Fett erweicht dieselben stark und macht sie derart schlüpfrig, dass sie manchmal durch einen grösseren Druck herausgeschoben werden, während Glycerin gerade in entgegengesetzter Richtung wirkt.

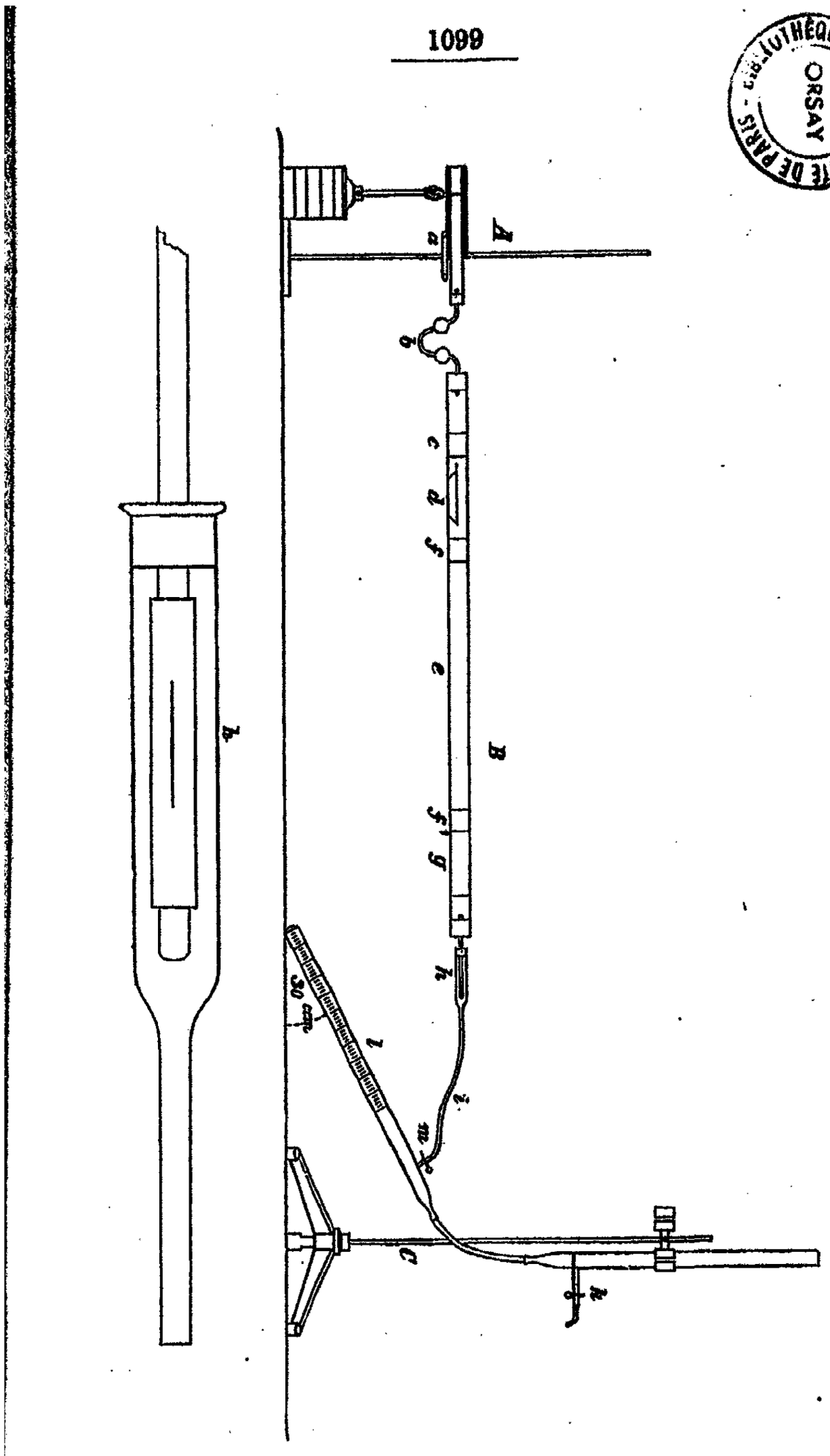
Der Kohlensäuregenerator.

Derselbe besteht aus einem Rohrstück (etwa 15 cm) von dem Durchmesser des Verbrennungsrohres, welches mit circa 10g Natriumbicarbonat derart gefüllt ist, dass oben ein kleiner Canal zurückbleibt. Eine gleichförmige Gasentwickelung ist nicht zu erzielen, wenn man einfach unter denselben eine Flamme stellt. Diejenige Partie des Bicarbonates, welche sich an der erhitzten Stelle befindet, giebt seine Kohlensäure allerdings ab, aber wegen des schlechten Leitungsvermögens des Glases beschränkt sich die Entwickelung vornehmlich auf die von der Flamme getroffene Stelle. Die Gasentwickelung wird sehr bald schwach, hört mitunter auf, und man muss den Brenner beständig hin- und herschieben, um die Gasentwickelung wieder in Gang zu setzen. Dazu kommt noch, dass sich das aus dem Bicarbonat vertriebene Wasser an den kälteren Stellen in Tropfen ansammelt, welche bei dieser Art der Erhitzung nur zu leicht ein Springen des Rohres veranlassen.

Deshalb wird der Generator mit einem Rohr von ziemlich starkem Eisenblech umhüllt, das sich mit Leichtigkeit verschieben lassen muss und die Länge des Generators besitzt. Das Ganze wird von dem Ringe *a* eines gewöhnlichen Brennerstativs getragen.

Im Anfang, wo die Luft aus dem Apparate zu vertreiben ist, wird das Blechrohr, wie in der Zeichnung, nur bis zur Mitte geschoben, und der Brenner am Ende des Generators aufgestellt. Dadurch wird nur die Hälfte der Kohlensäure, und zwar mit grösster Gleichförmigkeit entwickelt. Während der Entwickelung des Stickstoffs wird nicht nur der Brenner, sondern auch die Blechhülse entfernt, weil keine Kohlensäureentwickelung mehr nöthig erscheint. Knapp vor dem Ende der Verbrennung, sobald die Stickstoffentwickelung merklich nachlässt, wird das Blechrohr über den ganzen Generator geschoben und durch die wieder darunter gestellte Flamme der Rest

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY



der Kohlensäure entwickelt, um den Stickstoff in das Azometer zu treiben.

Der Generator steht mit dem Verbrennungsrohr durch einen ganz kleinen Kugelapparat *b* in Verbindung, dessen Kugeln circa 15 cm Durchmesser haben und welcher die Bestimmung hat, das aus dem Bicarbonat ausgetriebene Wasser zurückzuhalten, weil es sonst in das Verbrennungsrohr gelangt und ein Springen desselben veranlasst.

Das Verbrennungsrohr.

Die Füllung desselben besteht aus einer oxydirten Kupferblechrolle *c* von circa 5 cm Länge. In einem kleinen Abstand hievon folgt ein Schiffchen *d* aus oxydirtem Kupferblech, dessen Länge bei Beschickungen von etwa 0.2—0.4 g nur 10 cm beträgt. Sind jedoch sehr stickstoffarme Substanzen vorliegend, wo man bis zu 1 g verwenden muss, so ist für die Aufnahme der mit Kupferoxyd gemischten Substanz ein Schiffchen von 15 cm erforderlich [1]).

Eine Schichte Kupferoxyd *e*, welche an ihren beiden Enden durch die oxydirten Kupferblechrollen *f* und *f'* gehalten wird.

Eine 10—12 cm lange, im Wasserstoffstrome ausgeglühte Rolle *g* aus Kupferdrahtnetz.

Das Verbrennungsrohr bekommt eine Neigung gegen das Azotometer hin, damit das am rechten Ende angesammelte Wasser nicht zurückfliessen kann. Dasselbe ist mit dem Azotometer durch ein Bunsen'sches Ventil *h* in Verbindung gesetzt, damit das Zurücksteigen der Kalilauge auch in den denkbar ungünstigsten Fällen unmöglich gemacht wird. Dieses Ventil ist in der Abbildung in der Naturgrösse zu sehen, erscheint auf der einen Seite durch einen mit einer Bohrung versehenen Korkstöpsel geschlossen, welcher mit Siegellack überzogen wird, um einen hermetischen Verschluss zu ermöglichen. Das Ventil soll so beschaffen sein, dass es schon bei geringer Spannung funktionirt, keine Flüssigkeit zurücktreten lässt, und muss sicherheitshalber vor jedem Versuche durch Einblasen von Luft auf beiden Enden ausprobirt werden. Das Ventil wird mit dem Azotometer durch einen dünnwandigen, ziemlich engen Kautschukschlauch *i*, wie solcher zur Verbindung der Absorptionsapparate bei Elementaranalysen gebräuchlich ist, in Verbindung gesetzt.

Art der Ausführung der Stickstoffbestimmung.

Da ich die Einrichtung des Azotometers als bekannt voraussetze und nur seine Handhabung abgeändert erscheint, so gehe ich sofort

---

[1]) Ich pflege die zur Verbrennung kommende Substanz stets in einem Wägeröhrchen abzuwägen, darin mit feinem Kupferoxyd zu mischen und nach erfolgter Entleerung mit Kupferoxyd auszuspülen.

zu der Erläuterung über, wie der ganze Apparat gebraucht werden soll.

Das mit dem Schiffchen und der oxydirten Kupferrolle *o* beschickte Verbrennungsrohr wird mit dem Kohlensäuregenerator verbunden und die Luft durch Kohsensäure verdrängt. Dies kann auf zweifache Weise geschehen, mit und ohne Unterstützung einer Wasserluftpumpe, welche letztere die Zeit dieser Verdrängung um ca. 10 bis 15 Minuten abkürzt.

In meinem Laboratorium ist eine Wasserluftpumpe an der Stelle befindlich, wo derartige Arbeiten ausgeführt werden, und ich ziehe es daher vor, dieselbe mit dem Ventil *h* in Verbindung zu setzen und die Luft aus dem Rohre, so weit als möglich, auszupumpen.

Ist das Maximum der Luftleere erreicht, so werden die Brenner des Ofens von der Rechten zur Linken nur so weit angezündet, bis die letzte Flamme etwa 10 cm vom Schiffchen entfernt ist.

Gleichzeitig wird die Blechhülse des Kohlensäuregenerators bis zur Mitte desselben geschoben und dieselbe durch ein kleines Flämmchen erhitzt. Sobald die Gasentwickelung beginnt, nimmt die Spannung im Rohre zu, was an dem Manometer der Luftpumpe erkannt wird. Dieselbe bleibt noch etwa 2 Minuten in Wirksamkeit, so dass hierdurch ein Waschen im luftverdünnten Raume erfolgt. Hierauf wird die Thätigkeit der Pumpe abgestellt und, sobald an dem Manometer wahrzunehmen ist, dass die Spannung der Kohlensäure die der äusseren Atmosphäre erreicht hat, wird der Verbindungsschlauch abgezogen und das Azotometer mit dem Verbrennungsrohre durch den Schlauch *i* in Verbindung gebracht.

Ist keine Pumpe vorhanden, dann wird das Verbrennungsrohr gleich vom Anfang mit dem Azotometer verbunden und die Kohlensäure auf obige Weise entwickelt.

Um die Entleerung des Messrohres zu umgehen, wird das bis *k* mit Kalilauge gefüllte Azotometer auf dem Stative so weit emporgeschoben, dass das nach abwärts gekehrte Messrohr mit der Horizontalen einen Winkel von ca. 30° bildet. Ist das Messrohr mit dem Verbrennungsrohr einmal in Verbindung gesetzt, so wird der Quetschhahn über das Eintrittsröhrchen geschoben und nun tritt die verdrängte Luft und die entwickelte Kohlensäure nicht, wie ehemals in das Messrohr, sondern in das Controllrohr.

Das Kleinerwerden der eingetretenen Gasblasen lässt sich an dem unteren Theil des Messrohrs von *m* nach aufwärts sehr gut verfolgen und sobald einmal die Blasen zur Grösse von Staubkörnchen herabgesunken sind, ist jede weitere Verdrängung überflüssig. Das Rohr ist für den vorliegenden Zweck hinreichend luftleer.

Dieser Zustand ist mit Hülfe einer Pumpe in 1 Minute und ohne derselben in 12—16 Minuten zu erreichen. Nunmehr wird das Mess-

rohr aufgerichtet und das Azotometer auf dem Stative tiefer gestellt. Mittlerweile hat das Verbrennungsrohr die Rothglühhitze erreicht, man zündet noch die wenigen Brenner an, welche die in der Nähe des Schiffchens befindliche Kupferoxydschicht zu erhitzen haben, und ebenso die Brenner unter der Kupferrolle c.

Ist auch diese rothglühend, so wird das Schiffchen selbst, von der Linken zur Rechten, wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse, erhitzt und die Verbrennung nimmt nunmehr ihren Anfang.

Bis zu diesem Zeitpunkte darf die Kohlensäureentwickelung niemals unterbrochen werden; erst dann, wenn sich Stickstoff zeigt, wird die Flamme unter dem Generator hinweggenommen und die Blechhülse zur Seite geschoben, um die weitere Zersetzung des Bicarbonates rasch einzustellen.

Der Grund, warum der Kohlensäurestrom erst dann unterbrochen werden kann, wenn die Entwickelung des Stickstoffs merkbar geworden, ist der, dass durch die absorbirende Wirkung der Kalilauge ein Vacuum im Verbrennungsrohr entsteht, welches, wie ich mich durch direkte Versuche überzeugte, ein Einsaugen von etwas Luft zur Folge hat.

Ist die Verbrennung zu Ende, so wird die Blechhülse über den Generator, seiner ganzen Länge nach, geschoben und durch Erhitzung die weitere Kohlensäureentwickelung veranlasst, bis das Gasvolumen im Messrohre keine Zunahme erfährt.

Hierauf wird mit dem Quetschhahn der Schlauch i geschlossen, das Azotometer ausgeschaltet und an einen Ort mit constanter Temperatur gestellt. Die weiteren Operationen, die zur Ermittelung des wahren Stickstoffvolumens führen, sind bekannt und kann deren Angabe übergangen werden.

Der Kohlensäuregenerator wird ebenfalls sofort entfernt und durch das in Rothgluth zu erhaltende Verbrennungsrohr von der Linken zur Rechten so lange Luft mittelst eines Flaschenaspirators oder einer Wasserluftpumpe durchgeleitet, bis sich die Kupferdrahtnetzrolle zu oxydiren beginnt.

Um die Stärke des Luftstromes beurtheilen zu können, ist es gut, wenn man das linke Ende des Verbrennungsrohres mit irgend einem mit Schwefelsäure gefüllten Indicator in Verbindung bringt. Diese Oxydation erfordert einen Zeitaufwand von ½ Stunde und wird das Rohr hierdurch für die nächste Bestimmung sogleich vorgerichtet. Die Genauigkeit, welche sich nach dieser Methode erreichen lässt, wurde von Hrn. Josef Reiss durch Vornahme mehrerer Versuche ermittelt, welche in Nachfolgendem verzeichnet sind:

					Berechnet	
0.1236 g	Harnstoff	lieferte	0.0578 g	Stickstoff,	0.0577 g	Stickstoff
0.1202 g	-	-	0.0567 g	-	0.0561 g	-
0.1201 g	-	-	0.0566 g	-	0.0561 g	-
0.2718 g	Asparagin	-	0.0504 g	-	0.0507 g	-
0.2783 g	-	-	0.0517 g	-	0.0519 g	-
0.0740 g	-	-	0.0506 g	-	0.0511 g	-

Führt man die Verbrennung nach früherer Art in einem auf einer Seite zugeschmolzenen Rohr aus, so ist es rathsam demselben eine solche Länge zu geben, dass das mit Bicarbonat beschickte Ende aus dem Ofen völlig herausragt, damit man mit Zuhülfenahme der Blechhülse den gewünschten, gleichförmigen Gasstrom erzielen kann. Ein mit diesem Rohr ausgeführter Versuch liefert auch keine grössere Uebereinstimmung, wie ich schon aus früheren Versuchen weiss.

Zu allem Ueberflusse wurde noch ein Versuch durchgeführt, welcher folgendes Resultat ergab:

					Berechnet	
0.1208 g	Harnstoff	lieferte	0.0571 g	Stickstoff,	0.0564 g	Stickstoff.

Der Zeitaufwand, den diese abgeänderte Methode der Stickstoffbestimmung beansprucht, betrug nie mehr als 1 — 1¼ Stunde und da die Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, so empfiehlt sich dieselbe nicht nur in jenen Fällen, wo die Zeit ausschlaggebend ist, sondern auch in denjenigen, wo die Genauigkeit in erster Linie berücksichtigt werden muss.

Chem.-technolog. Labor. d. k. k. techn. Hochschule in Brünn.

---

284. Victor Meyer: Ueber die Dampfdichte des Jods.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die Kritik meiner Arbeit über das Jod, welche Hr. Crafts, gemeinschaftlich mit Hrn. Fr. Meier, veröffentlichte [1]), hat mich veranlasst, meine Versuche über diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen und zu controliren, und ich erlaube mir, über die gewonnenen Ergebnisse schon jetzt einen ersten Bericht zu geben, welchen ich später zu vervollständigen beabsichtige.

Die Einwendungen des Hrn. Crafts beziehen sich einerseits auf die von mir ausgeführten Temperaturbestimmungen, andrerseits auf mein Verfahren der Dampfdichtebestimmung selbst.

Was die Temperaturbestimmungen betrifft, so muss ich, nach eingehender experimenteller Prüfung der von Hrn. Crafts erhobenen

[1]) Diese Berichte XIII, 851.

Einwände zugeben, dass seine Kritik eine durchaus berechtigte ist. Meine calorimetrischen Temperaturbestimmungen leiden an dem Uebelstande, dass sie nicht gleichzeitig mit den Dampfdichtebestimmungen ausgeführt werden konnten, und ich musste mich daher darauf verlassen, dass, durch Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, wirklich die gleiche Temperatur im Apparate, einerseits während der Temperaturmessung, andrerseits während der Dichtebestimmung, erreicht sei. Zu diesem Zwecke hatte ich folgende Mittel angewandt: ich bediente mich eines Gashahns mit eingetheiltem Kreise, welcher erlaubt, die Stellung des Hahns mit grosser Schärfe zu reguliren. Ich führte ferner die Dichte- und Temperaturbestimmungen in den Vormittagsstunden (zwischen 10 und 1 Uhr) aus, in welchen ich Aenderungen des Gasdruckes möglichst wenig ausgesetzt zu sein hoffte. Endlich hatte ich mich von dem, durch Hrn. Crafts hervorgehobenen Einfluss eines ungleichen Luftzuges im Ofen dadurch unabhängig gemacht, dass ich den Zug nicht durch Einmündenlassen des Ofenrohrs in einen Kamin, sondern mittelst einer 4 m langen Zugröhre (vgl. meine erste Mittheilung, diese Berichte XII, 1114) bewirkte, welche im Arbeitsraum selbst unter der Zimmerdecke frei endete, und also jeden Einfluss des Windes und der Witterungsverhältnisse vollkommen ausschloss. Mehrere calorimetrische Temperaturbestimmungen, welche auf diese Weise an verschiedenen Tagen ausgeführt waren, hatten mir übereinstimmende Resultate gegeben, so dass ich überzeugt war, bei gleicher Hahnstellung auch stets die gleiche Temperatur zu haben. Dies ist indessen, wie ich jetzt constatirt habe, nur dann annähernd der Fall, wenn die Versuche zwar an verschiedenen Tagen, aber genau zur gleichen Tagesstunde angestellt werden. Im Laufe einiger Stunden erleidet die Temperatur im Ofen täglich so beträchtliche Schwankungen, dass die vorher ausgeführten Temperaturmessungen für die folgenden Stunden keine Gültigkeit mehr haben. Da nun meine Temperaturmessungen, nach der Anordnung des ganzen Versuchsverfahrens, nothwendigerweise wenigstens durch einen Zeitraum von mehreren Stunden von den Dichtebestimmungen getrennt sein mussten, so ist zuzugeben, dass unter Umständen bei der Ausführung der einen und der andern Operation die Temperaturen, die ich als identisch annahm, bedeutend von einander abwichen. — Im Weiteren schliesse ich mich der Ansicht des Hrn. Crafts an, dass meine Schätzungen der höchsten Temperatur des Perrot'schen Ofens zu hoch ausgefallen sind. Den Grund hierfür kann ich noch nicht bestimmt angeben, doch halte ich es für denkbar, dass derselbe, wenigstens zum Theil, in dem raschen Verbrennen der den Platinblock umhüllenden schmiedeeisernen Kapsel liegt, welches möglicherweise locale Temperatursteigerungen von nicht bestimmbarer Grösse verursachen konnte. Versuche mit einer Platin-

kapsel, die ich anzustellen beabsichtige, müssen über die Zulässigkeit dieser Annahme entscheiden.

Nach alldem muss ich meine frühere Ansicht über die von mir ausgeführten Temperaturbestimmungen modificiren. Ich hatte dieselben stets für nur approximative gehalten und dies wiederholt ausdrücklich hervorgehoben [1]), allein ich hatte ihre Annäherung als für den vorliegenden Zweck genügend angesehn, da ja bei meinen Dampfdichtebestimmungen selbst die Temperatur in keiner Weise in Betracht kommt. Jetzt indessen kann ich die von mir angewandte Art der Wärmemessung nicht mehr für zureichend halten, um die Beziehungen zwischen Temperatur und Dissociationsgrad der Halogene zu ermitteln, und ich werde daher über diese Beziehungen eine neue Versuchsreihe anstellen unter Anwendung eines Verfahrens der Temperaturmessung, welches gleichzeitig mit den Dampfdichtebestimmungen ausgeführt werden kann. —

Was nun aber die Einwände betrifft, welche Hr. Crafts gegen meine Dampfdichtebestimmungen selbst erhoben hat, so kann ich mich denselben nicht anschliessen, und die nachstehend mitgetheilte experimentelle Prüfung derselben soll zeigen, dass das von mir benutzte Verfahren zur Erlangung scharfer Resultate geeignet ist.

Hr. Crafts hat auf zwei Umstände hingewiesen, welche er als Fehlerquellen meiner Methode betrachtet: er wirft dem Verfahren vor, dass erstens dabei der Druck, welcher durch den capillaren Widerstand des Wassers in der Entbindungsröhre veranlasst wird, unberücksichtigt bleibt; und zweitens, dass das hinabgeworfene Eimerchen Luft mit sich in den Apparat reisse; der erstere Umstand bewirke eine Verkleinerung, der letztere eine Vergrösserung des verdrängten Gasvolumens, welche einander zwar annähernd aufheben, immerhin aber Ungenauigkeiten von nicht bestimmbarer Grösse veranlassen könnten. Beide Einwürfe sollen im Folgenden eingehend discutirt werden.

Was den ersten Einwand anbetrifft, so muss ich zunächst darauf hinweisen, dass bei meinem Verfahren der im Apparate herrschende Druck eben so wenig wie die Temperatur in Betracht kommt, und dass daher die Nichtberücksichtigung einer Quote dieses Druckes auf das Resultat absolut ohne Einfluss ist. Bezeichnet man den Druck, welcher dem Capillarwiderstand des Wassers in der Entbindungsröhre entspricht, mit c und führt ihn in die Formel für die Berechnung der Dampfdichte ein, so hebt er sich, ebenso wie die Versuchstemperatur, in der Endformel wieder auf, und man gelangt genau zu

---

[1]) Diese Berichte XII, 1115; XIII, 407.

derselben Formel, die ich [1]) angegeben habe [2]). Das von Hrn. Crafts angeführte Experiment (p. 857), in welchem er 10ccm Luft in meinen Apparat einführt und nur 9.5 bis 9.65 ccm wieder austreten sieht, scheint mir, nach dem eben Dargelegten, für die vorliegende Frage nichts auszusagen. Denn das Einführen von Luft ist eine Operation, die ihrerseits nur durch Druckänderungen innerhalb mehrerer, unter einander verbundener Gefässe ausgeführt werden kann, und welche mit der Einführung einer genau abgewogenen Menge flüchtiger Substanz, wie ich sie vorgeschrieben habe, nicht direkt verglichen werden kann. Würde bei dieser eine ähnliche Volumverkleinerung, wie bei dem Luftversuche des Hrn. Crafts, eintreten, so könnte dieselbe, wenn nicht Substanz positiv verschwindet, durch keine andere Ursache als durch einen höheren Druck im Apparate veranlasst sein, und dass hierdurch kein Fehler entsteht, habe ich eben gezeigt.

Indessen schien es mir wichtiger, als nur durch theoretische Betrachtungen, auch auf experimentellem Wege die Richtigkeit des

---

[1]) Diese Berichte XI, 2257.

[2]) Bezeichnet man die Substanzmenge mit S, den Ausdehnungscoëfficienten der Gase mit α, die (unbekannte) Versuchstemperatur mit T, den (ebenfalls unbekannten) Druck im Apparate mit P, und das wirkliche Dampfvolumen bei der Temperatur T und dem Drucke P mit $\mathfrak{V}$, so ist die Dichte, nach der allgemein gültigen Formel:

$$D = \frac{S \cdot 760\,(1 + \alpha T)}{P \cdot 0.001293 \cdot \mathfrak{V}}.$$

Nun ist offenbar der Druck:

$$P = B + \frac{s}{q} + c,$$

wenn B den Barometerstand, s die Wassersäule in der Wanne, q das specifische Gewicht des Quecksilbers, und c den Druck bedeutet, welcher dem Capillarwiderstand in der Entbindungsröhre entspricht. Ferner ist $\mathfrak{V}$ gleich dem, über Wasser in der Messröhre abgelesenen Luftvolumen V, wenn dies auf die Temperatur T und den Druck $B + \frac{s}{q} + c$ gebracht wäre, d. h. es ist:

$$\mathfrak{V} = \frac{V\,(B - w)\,(1 + \alpha T)}{\left(B + \frac{s}{q} + c\right)(1 + \alpha t)},$$

wenn t die Zimmertemperatur und w die Tension des Wasserdampfs bei derselben bedeutet. Setzt man diese Werthe von P und $\mathfrak{V}$ in den Werth von D ein, so ergiebt sich:

$$D = \frac{S \cdot 760\,(1 + \alpha T)\left(B + \frac{s}{q} + c\right)(1 + \alpha t)}{V\,(B - w)\,(1 + \alpha T)\left(B + \frac{s}{q} + c\right) 0.001293}$$

oder, nach Streichung der in Zähler und Nenner vorkommenden gleichen Factoren:

$$D = \frac{S \cdot 760\,(1 + \alpha t)}{V\,(B - w)\,0.001293}.$$

Dies ist aber genau die von mir angegebene Formel, in welcher also jener Capillarwiderstand nicht vorkommt, obwohl er in der eben gegebenen Ableitung vollkommen berücksichtigt ist.

eben Entwickelten zu beweisen. Nach Hrn. Crafts mache jener Capillarwiderstand das Volumen zu klein, und dieser Fehler könne nur ausgeglichen werden durch einen zweiten, ihm entgegengesetzten, nämlich durch das Mitreissen von Luft beim Oeffnen des Stopfens und Einwerfen des Eimerchens. Es müsste also (wie auch Hr. Crafts hervorhebt) beim Arbeiten in einem geschlossen bleibenden Apparat, bei welchem das Eimerchen schon zuvor in den oberen, kalt bleibenden Theil eingeführt und plötzlich, ohne Oeffnen des Apparates, in den erhitzten Theil fallen gelassen wird, — bei welchem also ein Hineinreissen von Luft von aussen unmöglich ist —, das Volumen kleiner, und also die Dichte grösser gefunden werden, als bei meinen sonstigen Bestimmungen. Dies ist indessen nicht der Fall, sondern man erhält in beiden Fällen ganz dieselben Resultate. Um das Experiment auszuführen, bediente ich mich einer Vorrichtung[1]) zum Hineinfallenlassen des Eimerchens, welche ähnlich der von Hrn. Crafts beschriebenen ist, und ich bestimmte zur Probe die Dampfdichte chemisch reinen Quecksilbers[2]) bei ca. 1050°; diese Versuchstemperatur wählte ich, weil, wie hernach zu besprechen, gerade bei dieser Temperatur die Differenzen zwischen den Joddichtebestimmungen von Hrn. Crafts und mir besondere gross sind, und ich auf jede Weise zu zeigen wünschte, dass auch bei dieser Temperatur mein Verfahren keine erheblichen Ungenauigkeiten bietet. Die Versuche ergaben:

I.	S = 0.0858	t = 17.3	B = 722.8	V = 10.8
II.	S = 0.0893	t = 24	B = 723	V = 12.3
III.	S = 0.0840	t = 24.3	B = 723	V = 10.85.

	Gefunden			Berechnet für Hg
Dichte:	7.01	6.62	7.07	6.91.

Zwei weitere, ebenfalls bei dieser Temperatur unter Anwendung der Lothar Meyer'schen Fallvorrichtung ausgeführte Bestimmungen ergaben:

I.	S = 0.0978	t = 22.3	B = 721	V = 12.6
II.	S = 0.1029	t = 22.8	B = 721	V = 13.3

Gefunden		Berechnet für Hg_1
7.04	7.03	6.91.

[1]) Diese sehr einfache Vorrichtung rührt von Hrn. J. Piccard in Basel her, der mir dieselbe freundlichst mittheilte und welcher sich ihrer immer bei Ausführung von Dampfdichtebestimmungen nach meinem Verfahren bedient. Eine ganz analog wirkende Vorrichtung hat Hr. Lothar Meyer im vorigen Hefte dieser Berichte (p. 991) beschrieben, deren Wirkung ich seither erprobt und als ganz vorzüglich befunden habe.

[2]) Ich möchte hier wiederholt darauf hinweisen, dass für solche Versuche nur chemisch reines, aus wiederholt umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul dargestelltes Metall zu gebrauchen ist. Käufliches Quecksilber, selbst wenn man dasselbe wiederholt destillirt, enthält bekanntlich noch bedeutende Verunreinigungen.

Will man bei der von mir empfohlenen Art der Gasaufsammlung eine Fehlerquelle annehmen, so kann diese, wie ich glaube, nur darin zu suchen sein, dass die Luft, bezw. der Stickstoff, in einzelnen Blasen entweicht, und dass schliesslich, beim Ende der Gasentwickelung, ein Luftquantum, welches zur Bildung einer Gasblase nicht mehr ausreicht, anstatt zu entweichen, im Entbindungsrohre verbleibt. Da indessen bei den von mir angegebenen Dimensionen des Apparates und Gasentbindungsrohrs das Volumen einer Gasblase den Werth von 0.1—0.2 ccm nicht überschreitet, so wird die hierdurch bedingte Verkleinerung des verdrängten Gasvolumens im ungünstigsten Falle 0.15 ccm betragen; da aber das im Ganzen zu messende Gasvolumen gleich 10—15 ccm ist, so wird der hierdurch bedingte Fehler so klein, dass er sich, bei der grossen Mehrzahl der Dampfdichten, erst in der zweiten Decimale bemerkbar macht, d. h. gegenüber den sonstigen Ungenauigkeiten einer Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur, gänzlich ausser Betracht fällt. Keinenfalls könnte ich mich entschliessen, um dieses in Wirklichkeit verschwindenden Fehlers willen die grossen Vortheile zu opfern, welche das Aufsammeln des Gases in der von mir befolgten Weise gegenüber anderen Verfahrungsarten bietet.

Ich wende mich nun zur Besprechung des zweiten, von Hrn. Crafts gegen mein Dampfdichtebestimmungsverfahren erhobenen Einwandes. Ich führte, wie ich es angegeben, die Dichtebestimmungen des Jods bei Glühhitze so aus, dass ich das Eimerchen in den Apparat fallen liess, sogleich darauf den Stopfen bis zur Marke eindrückte und die gesammte Menge der entweichenden Luft mass; das dem Volumen des Pfropfens entsprechende Plus an Luft (je nach der Grösse des Pfropfens 0.3 bis 0.6 ccm) ermittelte ich in der Art, dass unmittelbar vor oder nach dem Versuch der Stopfen 10 Mal bis zur gleichen Marke eingedrückt und die entweichende Luft (3 bis 6 ccm) bestimmt ward; der zehnte Theil dieses Werthes (also 0.3 bis 0.6 ccm) wurden dann von dem gefundenen Gesammtvolumen abgezogen. Hr. Crafts spricht nun die Ansicht aus, dass diese Correction nicht genüge, da beim Hineinwerfen des Eimerchens Luft mitgerissen werde, welche das Volumen vergrössere, ohne gebührend berücksichtigt zu werden. Um dies zu beweisen, lässt er ein leeres Eimerchen in den Apparat fallen, welches zuvor in den oberen, kalt bleibenden Theil gebracht war und ohne Oeffnen des Apparates hinabgestürzt wurde; hierbei constatirt er eine wechselnde Volumvergrösserung, die bis zu 1 ccm steigen kann. Es ist klar, dass, wenn dieser Fehler wirklich von mir begangen worden wäre, meine Dichtebestimmungen durchaus ungenau sein müssten, und es wäre z. B. unbegreif-

lich, wie so die zahlreichen, von mir früher mitgetheilten Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers stets genaue Resultate gegeben hätten.

Auf diesen Einwand habe ich folgendes zu erwidern: Bei allen Dampfdichtebestimmungsmethoden, bei welchen die Substanz in Gefässchen abgewogen wird (dem Gay-Lussac'schen, dem A. W. Hofmann'schen, sowie den von mir früher beschriebenen Legirungs- und Quecksilberverdrängungsverfahren) wird stets darauf geachtet, dass die Substanz das Eimerchen ganz füllt und in letzterem keine Luft verbleibt. Dies Postulat gilt auch für mein Luftverdrängungsverfahren (wenn man nicht, wie bei den neueren Vorschlägen der HHn. Crafts, Lothar Meyer und Piccard, ohne Oeffnen des Apparates arbeitet), und ich verfahre beim Arbeiten im offenen Apparate stets so, dass das Eimerchen von der Substanz ganz erfüllt wird; wo das aus diesem oder jenem Grunde unmöglich ist, wird der leer bleibende Raum durch ein demselben genau angepasstes Glasstäbchen vollkommen ausgefüllt. Controlversuche über die Wirkung eines hinabstürzenden Eimerchens können also, wenn sie den Bedingungen meiner Versuche entsprechen sollen, unmöglich mit leeren Eimerchen angestellt werden, und um den Einwand des Hrn. Crafts zu prüfen, habe ich daher solche Controlversuche mit massiven Glasstäben, welche in Form und Grösse genau meinen Eimerchen entsprechen, ausgeführt; folgendes sind die Ergebnisse:

Der Dichtebestimmungsapparat wurde auf ca. 1050° erhitzt (auch hier wählte ich zunächst diese Temperatur wegen der Abweichungen, die Hrn. Crafts' und meine Versuche gerade da zeigen), der Pfropfen 5 Mal bis zur Marke hineingedrückt und die verdrängte Luft in gewohnter Weise gemessen. Ich erhielt 2.1 ccm, es ergiebt sich also der „Pfropfenwerth" zu $\frac{2.1}{5}$ ccm. Nun wiederholte ich dies Experiment, aber mit dem Unterschiede, dass, jedesmal vor dem Hineindrücken des Stopfens, ein Glasstab von Form und Grösse meiner Eimerchen (im Ganzen also 5 Glasstäbe) in den Apparat geworfen wurde. Das verdrängte Luftquantum betrug 1.9 ccm, der „Pfropfenwerth" ergab sich also zu $\frac{1.9}{5}$ ccm. Demgemäss fand ich den Pfropfenwerth:

im ersten Falle = 0.42 ccm
im zweiten Falle = 0.38 ccm,

d. i. in beiden Fällen so genau, wie nur irgend zu erwarten, übereinstimmend = 0.4. Ein ganz analoges Experiment stellte ich, mit einem etwas grösseren Pfropfen, bei voller Flamme des Perrot'schen Ofens an; hierbei ergab sich der Pfropfenwerth:

im ersten Falle = 0.57 ccm
im zweiten Falle = 0.62 ccm,
also wiederum in beiden Fällen = 0.6.

Wie diese Versuche zeigen, tritt, wenn man genau in der von mir angegebenen Weise arbeitet, der von Hrn. Crafts beobachtete Uebelstand des Hineinreissens von Luft nicht ein.

Um dies noch weiter, speciell für die Temperatur von ca. 1050°, in unzweifelhafter Art zu beweisen, führte ich noch einige Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers bei diesem Wärmegrade aus; und zwar die zweite und dritte mit einem Thoneimerchen, dessen leerer Raum durch ein Glasstäbchen genau ausgefüllt war, die erste in einem kleinen Glaseimerchen, das von dem Quecksilbertropfen völlig ausgefüllt wurde. Das Einwerfen, unter Oeffnen und Schliessen des Stopfens, sowie die Ermittelung des „Pfropfenwerthes" wurden genau in der früher beschriebenen Weise ausgeführt:

I.	S = 0.0933	t = 21	B = 717.8	V = 11.85
II.	S = 0.0968	t = 18.2	B = 718.3	V = 12.2
III.	S = 0.0901	t = 14.2	B = 718	V = 11.5.

Gefunden			Berechnet für Hg_1
I.	II.	III.	
7.13	7.08	6.86	6.91.

Nach all' dem glaube ich mich zu dem Ausspruche berechtigt, dass das von mir bisher befolgte Verfahren, bei genauem Einhalten der gebotenen Vorsichtsmaassregeln, eben so scharfe Resultate giebt, wie das Arbeiten mit Fallvorrichtung, und dass demnach meine Dampfdichtebestimmungen als einwurfsfrei anzusehn sind. Nachdem indessen von verschiedenen Forschern sehr einfache Vorrichtungen ersonnen worden sind, welche das immerhin lästige Oeffnen und Wiederschliessen des Apparates unnöthig machen, so versteht es sich von selbst, dass auch ich in Zukunft mich dieser bequemen Modification meines Verfahrens, d. h. des Arbeitens mit Fallvorrichtung, bedienen werde [1]).

---

[1]) Ich möchte noch darauf hinweisen, dass ich die Eimerchen stets so klein wie möglich wähle, während Hr. Crafts, wie aus Text und Zeichnung seiner Arbeit hervorzugehen scheint, sich ziemlich grosser Substanzbehälter bedient. Dies ist beachtenswerth. Die Beschickung lässt sich bei grösseren Gefässen wohl weniger leicht so ausführen, dass der Zustand derselben dem eines massiven Stabes möglichst gleichkommt, und wären daher Fehler im Sinne des von Hrn. Crafts erhobenen Einwandes vielleicht eher möglich. — Bezüglich des von Hrn. Crafts beobachteten Hineinreissens von Luft (welches, wie oben gezeigt, bei meiner Art des Experimentirens ausgeschlossen ist), möchte ich noch bemerken, dass dasselbe einerseits von der Versuchstemperatur, andererseits von der Form des hineinstürzenden

Es erübrigt noch, von den Differenzen zu sprechen, welche die Bestimmung der Dampfdichte des Jods bei verschiedenen Temperaturen Hrn. Crafts und mir ergab. Besonders auffallend zeigt sich dieser Unterschied bei ungefähr 1000° bis 1100°, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Crafts	V. Meyer	
bei 1039—1059—1030°:	bei 1027—1052°:	Theorie für $\frac{2}{3}J_2$:
7.18 7.02 6.83	5.75 5.74 5.88	
Mittel = 7.01	Mittel = 5.82	5.83.

Ueber die Frage nach der Joddichte bei dieser Temperatur habe ich nun schon jetzt eine erneute Untersuchung angestellt, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will. Die Temperaturmessungen stellte ich, um einen Vergleich mit den Versuchen des Hrn. Crafts zu ermöglichen, genau nach dem von ihm angewandten Verfahren [1]) an; dies wurde mir dadurch wesentlich erleichtert, dass Hr. Crafts die ausserordentliche Güte hatte, mir ein Compensatorrohr aus Porcellan, wie es für diese Bestimmungen erforderlich ist, zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben meinen herzlichsten Dank ausspreche. Die Temperaturbestimmungen wurden unmittelbar vor den dazu gehörigen Dampfdichtebestimmungen ausgeführt.

In erster Linie schien es mir nun von Wichtigkeit, zu prüfen, ob in meinem Porzellanapparate an allen Stellen die gleiche Temperatur herrsche, denn obwohl dies bei meinem Verfahren für die gewöhnlichen Fälle gleichgültig ist, so ist es doch bei der Untersuchung eines in Dissociation begriffenen Körpers, also beim Jod, von Wichtigkeit, da nur dann die so ermittelten Temperaturen als den betreffenden Dampfdichten wirklich genau entsprechend angesehen werden können. Um dies zu erfahren, verfuhr ich folgendermaassen: ein am Ende aufgeschnittenes Porzellangefäss wurde in genau derjenigen Stellung, welche ich bei meinen früheren Dampfdichtebestimmungen angewandt hatte, in den Perrot'schen Ofen gestellt und darin in üblicher Weise erhitzt. Nun brachte ich den Platinblock, welchen ich für calorimetrische Temperaturbestimmungen anwende, an einem Platindraht aufgehängt, in den oben offenen Porzellanapparat, und zwar erstens an das obere Ende, dann in die Mitte, endlich an das untere Ende desselben und bestimmte

---

Gegenstandes abhängig ist. Bei 100° und bei der vollen Flamme des Perrot'schen Ofens bewirken gewöhnliche Eimerchen die Erscheinung kaum, bei Mitteltemperaturen mehr oder weniger stark. In frappanter Weise tritt dieselbe auf, wenn man, unter Oeffnen und Schliessen des Stopfens, in den glühenden Apparat, anstatt eines unten geschlossenen Eimerchens, ein oben und unten offenes Gefässchen, also ein Stückchen Glasrohr oder Pfeifenrohr, fallen lässt. Dasselbe reisst dann, wohl in Folge einer eigenthümlichen Wirbelbewegung, Massen von kalter Luft in den Apparat, welche nach dem Eindrücken des Stopfens in Strömen aus demselben entweicht.

[1]) Diese Berichte XIII, 862.

die Temperatur in bekannter Weise durch Einwerfen desselben in Wasser. Diese Temperaturbestimmungen können allerdings keinen absoluten Werth haben, sondern müssen nothwendiger Weise sämmtlich die Temperatur zu niedrig ergeben, da der Platinblock in diesem Falle nicht, wie es bei einer solchen Bestimmung nöthig ist, durch eine ihn umhüllende, starke Kapsel gegen Wärmeausstrahlung während des Transports aus dem Ofen in das Calorimeterwasser geschützt ist. Allein zur Vergleichung der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Gefässes erwies sich das Verfahren vorzüglich geeignet, da eine grosse Anzahl so ausgeführter Bestimmungen für dieselbe Stelle des Apparates sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferte. Bei diesen Versuchen zeigte es sich nun unzweifelhaft, dass der untere Theil des Porzellanapparates, bis zu einer Höhe von 20—25 mm über dem Boden, eine erheblich niedrigere Temperatur hat, als der übrige Theil desselben. Dies bestätigte auch der blosse Anblick, denn der oben aufgeschnittene Apparat ermöglichte das Hineinsehen in denselben und dies zeigte aufs deutlichste, dass der untere Theil des Apparates schwächer glühte, als der obere. Zugleich war ein einfaches Mittel gegeben, um in allen Theilen des Apparates die gleiche Temperatur zu erzielen, indem man die Stellung des Porzellanapparats so änderte, dass er gegen das untere Ende der Muffel um 24 mm höher zu stehen kam. Bei dieser Stellung zeigen alle Theile des Porzellanapparates, vom oberen bis zum unteren Ende, den gleichen Grad der Glut und ergaben bei der calorimetrischen Bestimmung genau dieselbe Temperatur. Die Bestimmungen, welche aus dem oben angeführten Grunde nur relative Werthe ergeben konnten, wurden so ausgeführt, dass der Platinblock stets in die gleiche Menge Wasser, das sich im gleichen Kupfercalorimeter befand, geworfen und die Temperaturerhöhung des Wassers mit einem sehr feinen Thermometer gemessen ward. Diese bei ca. 1050° angestellten Versuche ergaben für die verschiedenen Stellen des glühenden Porzellanapparates folgende Temperaturerhöhungen des Calorimeterwassers: [1])

Oberes Ende: 6.9° C.
In der Mitte: 6.9—7.0° C.
Unteres Ende: 6.9° C.

Noch eine weitere, zwischen dem oberen Ende und der Mitte ausgeführte Bestimmung ergab ebenfalls 7.0° C.

Eine analoge, bei etwas höherer Temperatur und mit einem anderen Porzellanapparate in ganz gleicher Weise angestellte Versuchsreihe ergab:

Oberes Ende: 7.5° C.
In der Mitte: 7.5° C.
Unteres Ende: 7.43° C.

[1]) Calorimeter und Wassermenge waren, um möglichste Genauigkeit zu erzielen, sehr gross gewählt.

In dieser Stellung, bei welcher also eine vollkommen gleiche Erhitzung sämmtlicher Theile des Apparates erreicht ist, habe ich natürlich seither alle meine Dampfdichtebestimmungen ausgeführt. Von den in dieser Abhandlung beschriebenen Dampfdichtebestimmungen des Quecksilbers sind die 3 auf S. 6 angeführten so, von den auf S. 10 angeführten, die dritte in dieser Stellung ausgeführt.

Ich werde der Kürze halber diese Stellung des Apparates einfach als „hohe Stellung“ die früher von mir angewandte, als „tiefe Stellung“ bezeichnen. Da, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die Temperatur erheblich durch die Stellung des Apparates in der Muffel, und folglich auch durch deren Dimensionen, beeinflusst wird, so möchte ich, um eine Beurtheilung meiner Versuche und Vergleichung derselben mit andern möglichst zu erleichtern, hier die folgenden Angaben über Form und Dimensionen meiner Apparate machen:

Der Perrot'sche Ofen ist früher [1]) genau abgebildet. Der cylindrische Theil desselben hat einen äusseren Durchmesser von 250 mm, einen inneren von 163 und eine Höhe von 270 mm. Die Muffel desselben ist 235 mm hoch und hat einen Durchmesser von 100 mm. Der gesammte Feuerraum vom unteren Ende der Muffel bis zur unteren Fläche des Deckels hat eine Höhe von 270 mm. Das Zugrohr ist 4 m lang und hat 94 mm im Durchmesser. Der gaszuführende Schlauch hat 15 mm, das entsprechende Rohr des Gasleitungsnetzes (welches direct von der Hauptleitung derivirt) 20 mm im Lichten. Bei der „tiefen Stellung“ befindet sich der Boden des Porzellanapparates 32 mm über dem unteren Ende der Muffel; bei der „hohen Stellung“ wie schon erwähnt, um 24 mm höher, als 56 mm über dem unteren Muffelende [2]).

[1]) Diese Berichte XII, 1118.

[2]) Nach dem oben Gesagten ist klar, dass ich in meinen früheren, bei der „tiefen Stellung“ des Apparates ausgeführte Dampfdichtebestimmungen die volle Hitze des Perrot'schen Ofens nicht ausnutzte, da gerade der untere Theil des Apparates es ist, in welchem sich die zu untersuchenden Dämpfe befinden. Die neue Stellung des Apparates gewährt also die Möglichkeit einer stärkeren Erhitzung der auf ihre Dichte zu prüfenden Dämpfe. Die im vorigen Hefte dieser Berichte von mir mitgetheilten Bestimmungen der Dampfdichte des Jods (S. 1010), welche auf J_1 stimmende Werthe ergaben, sind in dieser neuen — der hohen — Stellung des Apparates ausgeführt. Um indessen die hierzu erforderliche extreme Temperatur zu erreichen, — bei welcher die, Hals und Bauch der Porzellangefässe verbindende Silicatmasse so weich wird, dass man sie mittelst des Platinrohrs zu Fäden ausziehen kann — bedarf es noch eines weiteren Mittels; der Versuch wird gegen Abend, sobald die Gasfabrik den höheren Druck giebt, angestellt. Alsdann strömt so reichlich Gas in den Perrot'schen Ofen, dass dasselbe, bei ganz offenem Hahne, nicht mehr vollständig verbrennt und sich in Folge dessen die Temperatur zu erniedrigen beginnt, während zugleich ein intensiver Acetylengeruch auftritt. Reducirt man alsdann den Gashahn so weit, dass dieser Geruch eben vollkommen verschwindet, so ist man bei dem erreichbaren Maximum der Temperatur angelangt, da dann das durch den Ofen überhaupt consumirbare Gasquantum unter einem Drucke, der er-

Die in dieser Weise ausgeführten Dampfdichtebestimmungen [1]) des Jods ergaben:

I. a) Temperaturbestimmung: [2]) V = 101.9 A = 32.1 a = 8.4 B = 714 t = 19.5; T gefunden = 1043° C.
b) Dampfdichtebestimmung: S = 0.0775 t = 19.2 B = 716 V = 12.1.
Joddichte gefunden: 5.76.

II. a) Temperaturbestimmung: V = 102.1 A = 31.6 a = 8.4 B = 715.9 t = 19.5; T gefunden = 1065°,
b) Dampfdichtebestimmung: S = 0.0783 t = 14.5 B = 717 V = 11.2.
Joddichte gefunden: 6.16.

III. a) Temperaturbestimmung: V = 101.3 A = 31.0 a = 8.2 B = 725.8 t = 16.9; T gefunden = 1062° C.
b) Dampfdichtebestimmung: S = 0.0776 t = 16.9 B = 725.8 V = 11.9,
Joddichte gefunden: 5.72.

Diese Versuche ergeben also für die Dichte des Joddampfs:

bei 1043° : 5.76
bei 1065° : 6.16
bei 1062° : 5.72

Die Theorie für $\frac{3}{2}J_2$ ist: 5.83.

Diese Versuche wurden noch ohne Fallvorrichtung ausgeführt, und, obwohl ich gezeigt habe, dass die Resultate mit oder ohne diese beim genauen Einhalten meines Verfahrens ganz die gleichen sind, so schien es mir dennoch wegen der grossen Differenz welches zwischen Hrn. Crafts's und meinen Resultaten bei dieser Temperatur besteht, erwünscht noch Controlbestimmungen mit Fallvorrichtung, also ohne Oeffnen und Schliessen des Apparates, auszuführen. Ich benutzte die von Hrn. Lothar Meyer beschriebene Vorrichtung zum Fal-

---

heblich höher ist, als der bei Tage herrschende, verbrennt. Die hierzu erforderliche Stellung des Gashahns entspricht in meinem Laboratorium, je nach den Umständen, ungefähr dem Theilstrich 74 bis 80, wobei 0 vollständigen Schluss, 90 ganze Oeffnung des Hahns bedeutet. — Es erschien natürlich von hohem Interesse, die Dampfdichte des Chlors (aus Platinchlorür) bei dieser hohen, von mir früher nicht erreichten Temperatur kennen zu lernen. Die überraschenden Resultate, welche ich hierbei erhielt, werde ich demnächst mittheilen; zugleich möchte ich mir die Fortsetzung meiner Versuche über die Dichte nascirenden Chlors aus anderen Quellen, sowie über den Einfluss der brüskeren oder langsameren Vergasung des sich entwickelnden Chlors, vorbehalten.

[1]) Bei allen Dampfdichtebestimmungen in Porzellanapparaten lasse ich jetzt das Bedecken des Bodens mit Sand oder dergl. weg, nachdem ich gefunden habe, dass die Gefässe das Herabstürzen der Eimerchen ohne jede Gefahr ertragen.

[2]) Die Bezeichnungen V, A, a und T sind die gleichen, welche Hr. Crafts (S. 864) gebraucht, nur sind die direkt abgelesenen (nicht die auf 0° reducirten) Volume von A und a angegeben, und dafür Barometerstand (B) und Temperatur (t) bei der (über Wasser ausgeführten) Ablesung mit angeführt.

lenlassen des Eimerchens. Um zugleich zu beweisen, dass während des Versuchs die Temperatur keine erhebliche Aenderungen erlitt, führte ich je eine Temperaturmessung unmittelbar vor, die zweite unmittelbar nach der Dampfdichtebestimmung aus, nachdem, für die letztere, der im Apparate befindliche Joddampf durch Aussaugen mittelst des an der Saugpumpe befestigten Platinrohrs in üblicher Weise entfernt war:

Temperaturbestimmung vor der Dampfdichtebestimmung:
V = 104.0, A = 31.0, a = 8.4, B = 724, t = 18.4; T gefunden 1124.

Dampfdichtebestimmung: S = 0.0735, t = 18.4, B = 724, V = 11.0; Joddichte gefunden: 5.92.

Temperaturbestimmung nach der Dampfdichtestimmung:
V = 103.9, A = 31.2, a = 8.4, B = 724, t = 18.4; T gefunden 1109.

Dieser Versuch ergiebt also für die Dichte des Joddampfs
bei 1109 bis 1124°: 5.92.

Genau in der gleichen Weise wurde der folgende Versuch [ebenfalls mit L. Meyer'scher Fallvorrichtung] ausgeführt:

Temperaturbestimmung vor der Dampfdichtebestimmung:
V = 104.0, A = 31.2, a = 8.2, B = 723, t = 16.3; T gefunden 1084.

Dampfdichtebestimmung: S = 0.0751, t = 16.4, B = 723, V = 11.4; Joddichte gefunden: 5.78.

Temperaturbestimmung nach der Dampfdichtebestimmung:
V = 103.9, A = 31.15, a = 8.3, t = 16.8, B = 723; T gefunden 1095.

Der Versuch ergiebt also für die Joddichte
bei 1084 bis 1095°: 5.78.

Demnach ergeben fünf übereinstimmende Versuche für die Dichte des Joddampfs bei einer Temperatur von ca. 1050 bis 1100°:

5.76
6.16
5.72
5.92
5.78
} im Mittel: 5.87; $\frac{2}{3} J_2$ verlangt: 5.83.

Wie nun dem gegenüber die Beobachtungen des Hrn. Crafts, welche die Joddichte bei dieser Temperatur = 7.0 ergaben, zu erklären sind, vermag ich nicht zu sagen. Doch möchte ich darauf hinweisen, dass in meinen heute mitgetheilten Versuchen zwei Factoren berücksichtigt sind, welche, wie ich glaube, für die Zuverlässigkeit der Resultate grosse Bedeutung haben: erstens habe ich stets unter genau den gleichen Umständen Dichtebestimmungen des Quecksilbers ausgeführt, welche gut stimmende Zahlen ergaben und also zeigten, dass das Versuchsverfahren unter den vorliegenden Bedingungen richtige Resultate ergiebt; und zweitens habe ich bewiesen, dass die Temperatur an allen Stellen meines Porzellanapparates die gleiche ist.

Die Frage, ob die Uebereinstimmung mit dem Werthe $\frac{2}{3} J_2$ in der Constitution des Jodmoleküls begründet sei, oder nur eine Etappe auf dem Wege zur Umwandlung in J_1 bezeichne, will ich heut nicht discutiren. In meiner letzten Mittheilung habe ich den Weg angedeutet, auf welchem ich dieselbe zu entscheiden hoffe. —

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Hrn. Crafts' Kritik meiner früheren Temperaturbestimmungen ist begründet.

2) Hrn. Crafts' Einwendungen gegen meine Dampfdichtebestimmungen sind nicht begründet.

3) Meine frühere Angabe, die Dampfdichte des Jods bei ca. 1050° C. sei $= \frac{2}{3} J_2$ (5.83) wird durch meine erneuten Bestimmungen vollkommen bestätigt.

Hrn. Heinrich Züblin bin ich für seine eifrige Unterstützung bei vorstehenden Arbeiten zu grossem Danke verpflichtet.[1])

Zürich, 2. Juni 1880.

285. H. Gutknecht: Ueber α-Nitrosopropionsäure.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Vor einiger Zeit[2]) theilte ich Untersuchungen über das von V. Meyer und J. Züblin entdeckte Nitrosomethyläthylketon

$$CH_3 \cdots CH(NO) \cdots CO \cdots CH_3,$$

mit. Ich erhielt durch Reduktion eine schön krystallisirte Base, deren Platindoppelsalz für die wasserfreie Base die Formel



ergab; dieselbe ist also das innere Anhydrid des Amidoketons,

$$CH_3 \cdots CH(NH_2) \cdots CO \cdots CH_3,$$

und steht in nächster Beziehung sowohl zu Städel's Isoïndol wie Baeyer's Methylketon. Die freie Base hat den Schmelzpunkt 88° C. und den Siedepunkt 189°. Wegen der Unmöglichkeit sie von Krystallwasser absolut frei zu erhalten musste die Formel aus der Analyse des völlig entwässerten Platinsalzes erschlossen werden.

[1]) An obiges anschliessend, sei mir gestattet, mitzutheilen, dass ich in Fortsetzung meiner Versuche über die Dichte der Elemente in hoher Temperatur bisher eine bedeutende Verminderung der Dichte des Arsendampfs bei Gelbglut constatirt habe. Selbstredend werde ich auch den Phosphor in gleicher Richtung prüfen.

[2]) Diese Berichte XII, 2290.

Mit Bromwasser in essigsaurer Lösung behandelt, giebt die Base ein Bromderivat, das in orangerothen, stark glänzenden Blättchen ausfällt. Dieselben, abfiltrirt und abgepresst, verlieren an der Luft Brom, bis sie nach einiger Zeit fast vollständig bromfrei sind.

Durch salpetrige Säure wird die Base gar nicht verändert, ebensowenig durch nascirenden Wasserstoff (Jodwasserstoff mit Phosphor bei 180°). Mit Essigsäureanhydrid reagirt sie ebenfalls bei 180° noch nicht. Auch Jodäthyl ist bei 100° völlig wirkungslos.

All' dies beweist, dass die fragliche Substanz keinen Amid- oder Imidwasserstoff enthält, aber auch der Umwandlung in eine Ammoniumverbindung unzugänglich ist.

Ich wandte mich nun zur Untersuchung der in der gleichen Abhandlung[1]) von V. Meyer und J. Züblin beschriebenen

α-Nitrosopropionsäure,

deren nähere Charakterisirung mir ebenfalls von Hrn. Prof. V. Meyer überlassen wurde. Die Säure wurde erhalten nach der von V. Meyer und J. Züblin angegebenen Methode, mit dem Unterschied jedoch, dass anstatt Schwefelsäure Salpetersäure in Anwendung kam, und dass die gebildete Säure nach dem genauen Neutralisiren der Lösung mittelst Natron durch Silbernitrat ausgefällt wurde. Dies ist viel bequemer als das Ausschütteln mit Aether, da die Säure ja in diesem schwierig löslich ist. Zersetzt man dann das filtrirte und gut ausgewaschene Silbersalz mit (nicht überschüssiger) verdünnter Salzsäure und dunstet die so erhaltene Lösung der Nitrosopropionsäure bei sehr gelinder Wärme ein, so erhält man die Säure in krystallisirtem Zustande und mit allen von den Entdeckern angebenen Eigenschaften.

Zunächst wurden zur Charakterisirung einige Salze dargestellt und zum Theil analysirt. Sie sind meistens in Wasser löslich.

Das Silbersalz wurde schon früher von V. Meyer und J. Züblin dargestellt und analysirt. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver von der Zusammensetzung

$$CH_3 \cdots CHNO \cdots COOAg.$$

Das Kaliumsalz wurde durch gelindes Erwärmen einer Lösung von Chlorkalium mit überschüssigem Silbersalz erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser in grossen, perlmutterglänzenden Blättern. Die Analyse ergab 24.67 pCt. Kalium. Berechnet für $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOK + H_2O$ 24.58 pCt. Kalium.

Beim Versuch das Krystallwasser bei 105—110° zu entfernen, zerfiel das Salz zu einem weissen Pulver, welches fast reine Pottasche

[1]) Diese Berichte XI, 692.

war. Es gab 55.12 pCt. Kalum, während Kaliumcarbonat 56.58 pCt. Metall enthält.

Das Baryumsalz,

$$Ba\begin{matrix}O\cdots CO\cdots CH(NO)\cdots CH_3\\ O\cdots CO\cdots CH(NO)\cdots CH_3\end{matrix},$$

erhalten durch gelindes Erwärmen einer wässrigen Lösung von Nitrosopropionsäure mit Baryumcarbonat, Abfiltriren und Verdunsten der Lösung bei sehr gelinder Wärme, ist in Wasser, wenn auch nicht reichlich, löslich. Es krystallisirt daraus wasserfrei in stark glänzenden, prismatischen, farblosen Körnern. Die Analyse ergab 40.19 pCt. Baryum. Berechnet für obige Formel 40.18 pCt. Baryum.

Das Kupfersalz wird auf gleiche Weise wie das Baryumsalz, mittelst Kupfercarbonat erhalten. Es löst sich mit tiefgrüner Farbe in Wasser und krystallisirt daraus in blaugrünen Krusten. Es ist ein basisches, krystallwasserhaltendes Salz; bei 110° getrocknet, ist es wasserfrei und hat die Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\cdots CH(NO)\cdots COO\cdots Cu\\ CH_3\cdots CH(NO)\cdots COO\cdots Cu\end{matrix}\!\!>O.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Cu	36.53 pCt.	36.56 pCt.

Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung von Nitrosopropionsäure eine brannrothe, Kobaltnitrat eine braune Färbung.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure: Alanin.

Durch Reduktion der α-Nitrosopropionsäure erhält man Alanin, wie zu erwarten war. Das Silbersalz wurde mit Zinn und Salzsäure erwärmt und die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Bleioxydhydrat erwärmt, vom Chlorblei abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung hinterlässt beim Eindampfen die charakteristischen, süss schmeckenden Nadeln des Alanins. Zur Identificirung wurde dasselbe in Alaninkupfer übergeführt, das aus seiner tiefblauen Lösung in schönen, lazurfarbenen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse ergab die für $\begin{matrix}CH_3\cdots CH(NH_2)\cdots COO\\ CH_3\cdots CH(NH_2)\cdots COO\end{matrix}\!\!>Cu + H_2O$ stimmenden Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
Wassergehalt	7.03	6.99
Kupfer für das wasserfreie Salz .	25.87	26.48
Kupfer für das wasserhaltige Salz	24.05	24.63.

Oxydation der Nitrosopropionsäure.

Bei der Oxydation der Nitrosopropionsäure mit Chamäleon in alkalischer Lösung erhält man nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether in geringer Menge eine krystallisirte Säure, in welcher ich erwartete, Nitropropionsäure zu finden. Allein die Substanz erwies sich merkwürdiger Weise als Aethylnitrolsäure, deren Entstehung wohl so zu erklären ist, dass ein Theil der Nitrosopropionsäure in Nitropropionsäure übergeht, die sofort in Kohlensäure und Nitroäthan zerfällt, während ein andrer Theil unter Bildung von salpetriger Säure zerstört wird; die letztere verwandelt dann das Nitroäthan in bekannter Weise in Aethylnitrolsäure.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

286. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Constitution.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In meiner ersten, diesen Gegenstand betreffenden, Publication [1]) habe ich nachgewiesen, dass das atomistische Brechungsvermögen des Kohlenstoffs nicht constant, sondern dass es, je nach der Beanspruchung der Valenz, variabel ist und ich zeigte, in welcher Weise diese Eigenschaft des Kohlenstoffs zur Ermittlung der chemischen Constitution organischer Körper benutzt werden kann.

Ich sprach zugleich die Ansicht aus, dass die Veränderlichkeit der Atomrefraktion den polyvalenten Grundstoffen eigenthümlich sei und da sie nur von dem Sättigungsgrade ihres Verbindungsvermögens abhängig zu sein scheine, so müssten die einwerthigen Elemente eine constante Atomrefraktion besitzen.

Diese Hypothese ist inzwischen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen worden und der Versuch hat die genannte Voraussetzung durchaus bestätigt.

Es hat sich gezeigt, dass dem Sauerstoff ebenfalls ein verschiedenes, atomistisches Brechungevermögen zukommt, je nachdem er einfach oder doppelt verkettet ist, während das Chlor, Brom und Jod nur je eine und unveränderliche Atomrefraktion besitzen.

Es sei mir gestattet, die Resultate dieser soeben in Liebig's Annalen der Chemie Bd. 203, S. 1, ausführlich und mit allen Belegen erscheinenden Untersuchungen hier im Auszuge mitzutheilen.

Die Atomrefraktion des Sauerstoffs (bezogen auf den Brechungsindex μ_α des rothen Strahls im Wasserstoffspectrum) bestimmte

[1]) Diese Berichte XII, 2135; Liebig's Annalen der Chemie 200, 139.

Landolt [1]) auf zweierlei Weise: erstens, indem er die beobachtete Molecularrefraktion einer Anzahl kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen, welche sich nur in ihrem Sauerstoffgehalt unterschieden, verglich:

		$P\left(\frac{\mu\alpha - 1}{d}\right)$	Differenz
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	21.11	
Aldehyd	C_2H_4O	18.58	2.53
Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	28.57	
Aceton	C_3H_6O	26.12	2.45
Valeriansäure . .	$C_5H_{10}O_2$	44.05	
Valeral	$C_5H_{10}O$	41.54	2.51
Aethylenalkohol .	$C_2H_6O_2$	23.77	
Aethylalkohol . .	C_2H_6O	20.70	3.07
Milchsäure . . .	$C_3H_6O_3$	31.81	
Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	28.57	3.24.

Das Mittel der Differenzen beträgt 2.76. Dieser Zahlenwerth stellt offenbar die Atomrefraktion des Sauerstoffs im Hydroxyl dar, d. h. des mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoffs.

Den andern Weg, auf welchem Landolt die Atomrefraktion dieses Elements ermittelte, beschreibt er in folgender Weise:

„Aus den Betrachtungen über homologe Reihen hat sich ergeben, dass der Zusammensetzungsdifferenz $n\,CH_2$ ein mittlerer Unterschied von n 7.60 im Refraktionsäquivalent entspricht. Zieht man von den Refraktionsäquivalenten der Säuren $C_nH_{2n}O_2 = n\,CH_2 + O_2$ die Werthe für $n\,CH_2$ ab, so bleibt als Rest für O_2 im Mittel die Zahl 6.00, also $O = 3.00$.“

Dieser letztere Werth ist von Landolt als das Refraktionsäquivalent des Sauerstoffs angenommen worden. — Es ist indessen augenscheinlich, dass diese zweite Bestimmungsmethode nur einen Durchschnittswerth für die Atomrefraktion dieses Elements in seinen beiden Bindungsformen liefern kann.

Um festzustellen, ob das Sauerstoffatom verschiedenes Brechungsvermögen besitzt, je nachdem es mit beiden Valenzen an ein und dasselbe, oder mit jeder Affinität an ein besonderes Atom gebunden ist, habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Das Refraktionsäquivalent des Increments CH_2 ist, wie erwähnt, von Landolt zu 7.6 bestimmt worden und zwar als Mittel sehr

[1]) Poggendorff's Annalen der Physik 123, 595.

zahlreicher Beobachtungen der Molecularrefraktion von Körpern aus den homologen Reihen der Alkohole, Säuren und zusammengesetzten Aether [1]). Indem man nun, mit Benutzung dieses Werthes, von der Molecularrefraktion der nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O = nCH_2 + O$ zusammengesetzten Aldehyde und Ketone das Refraktionsäquivalent des mit Sauerstoff vereinigten Restes: $nCH_2 = n7.6$, abzieht, erhält man direkt die Atomrefraktion des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen — also des Sauerstoffatoms in der Gruppe $C = O$. Auf diese Weise ergeben sich folgende Zahlenwerthe:

		$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d_4^{20}}\right)$	Differenz
*Acetaldehyd . . .	C_2H_4O	18.61	
$2(CH_2) =$	C_2H_4	15.20	3.41
Propylaldehyd . .	C_3H_6O	26.00	
$3(CH_2) =$	C_3H_6	22.80	3.20
*Aceton	C_3H_6O	26.16	
$3(CH_2) =$	C_3H_6	22.80	3.36
Butylaldehyd . .	C_4H_8O	33.68	
$4(CH_2) =$	C_4H_8	30.40	3.28
Isobutylaldehyd . .	C_4H_8O	33.64	
$4(CH_2) =$	C_4H_8	30.40	3.24
*Valeral	$C_5H_{10}O$	41.60	
$5(CH_2) =$	C_5H_{10}	38.00	3.60
Oenanthol . . .	$C_7H_{14}O$	56.82	
$7(CH_2) =$	C_7H_{14}	53.20	3.62.

Das Mittel der Differenzen beträgt 3.4.

Das an Kohlenstoff doppelt gebundene Sauerstoffatom besittzt also im Mittel die Atomrefraktion 3.4, bezogen auf den Brechungsindex μ_α.

Diesem Durchschnittswerthe sehr nahe kommende Zahlen erhält man auch, wenn von den halogensubstituirten Aldehyden, oder von den Acichloriden das Refraktionsäquivalent des mit dem Sauerstoff vereinigten Restes subtrahirt wird. Auf diese Weise ergeben sich

---

[1]) Dieser Werth bleibt natürlich unverändert, wenn die Molecularrefraktion anstatt auf die Dichte d auf d_4^{20} bezogen wird, da hierdurch alle Constanten nahezu in demselben Verhältniss geändert werden.

Die mit einem * bezeichneten Körper sind von Landolt untersucht worden und die von diesem Forscher angegebenen Werthe $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$ habe ich auf $P\left(\frac{\mu^\alpha - 1}{d_4^{20}}\right)$ umgerechnet.

folgende Werthe für die Atomrefraktion des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms:

		$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,\frac{20}{4}}\right)$	Differenz
Chloral	C_2HCl_3O	44.19	
	C_2HCl_3	40.67	3.52
Butyrylchlorid .	C_4H_7ClO	42.46	
	C_4H_7Cl	38.89	3.57
Isobutyrylchlorid	C_4H_7ClO	42.45	
	C_4H_7Cl	38.89	3.56
Butylchloral . .	$C_4H_5Cl_3O$	59.43	
	$C_4H_5Cl_3$	55.87	3.56.

Die Atomrefraktion des in der Hydroxylgruppe enthaltenen Sauerstoffs ergiebt sich, wenn die Molecularrefraktion der Aldehyde von derjenigen der entsprechenden Säuren, oder der Alkohole von den Glycolen der Säuren von den Oxysäuren abgezogen wird:

		$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,\frac{20}{4}}\right)$	Differenz
*Essigsäure . .	$C_2H_4O_2$	21.15	
*Acetaldehyd . .	C_2H_4O	18.61	2.54
*Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	28.62	
Propylaldehyd .	C_3H_6O	26.00	2.62
Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	36.33	
Butylaldehyd . .	C_4H_8O	33.68	2.65
Isobuttersäure .	$C_4H_8O_2$	36.25	
Isobutylaldehyd .	C_4H_8O	33.64	2.61
*Valeriansäure .	$C_5H_{10}O_2$	44.12	
*Valeral . . .	$C_5H_{10}O$	41.60	2.52
*Oenanthsäure .	$C_7H_{14}O_2$	59.50	
Oenanthol . . .	$C_7H_{14}O$	56.82	2.68
*Aethylenalkohol .	$C_2H_6O_2$	23.82	
*Aethylalkohol .	C_2H_6O	20.73	3.09
*Milchsäure . .	$C_3H_6O_3$	31.87	
*Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	28.62	3.25

Das Mittel der Differenzen beträgt 2.75.

Zu fast genau derselben Atomrefraktion für den mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoff gelangt man, wenn von den zusammengesetzten Aethern $C_nH_{2n}O_2 = nCH_2 + O_2$ die im vorhergehenden ermittelte

Atomrefraktion des doppelt verketteten Sauerstoff + nCH_2 abgezogen wird, also $nCH_2 + O_2 - (nCH_2 + 3.4)$. Mit Benutzung der Landolt'schen Werthe für die Molecularrefraktion der Ester ergiebt sich so die Zahl 2.80, was also mit dem vorher ermittelten Werth 2.75 für den Hydroxylsauerstoff sehr gut übereinstimmt.

Als Resultat dieser Beobachtungen ergiebt sich daher:

Die Atomrefraktion des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Sauerstoffs

$$r_\alpha O'' = 3.4 ,$$

des im Hydroxyl enthaltenen, oder allgemein des an zwei Atome gebundenen,

$$r_\alpha O' = 2.8.$$

Für den Strahl unendlich grosser Wellenlänge, A, ergeben sich auf demselben Wege die entsprechenden Werthe:

$$r_A O'' = 3.29$$
$$r_A O' = 2.71.$$

Es fragt sich nun, ob durch die hier nachgewiesene Variabilität der Atomrefraktion des Sauerstoffs die von Landolt ermittelten Werthe für das atomistische Brechungsvermögen des Wasserstoffs, und des Kohlenstoffs in den gesättigten Verbindungen, modificirt werden müssen. — Dies ist, wie aus den nachstehenden Betrachtungen hervorgeht, nicht der Fall.

Benutzt man den für die Atomrefraktion r_α des einfach gebundenen Sauerstoffs ermittelten Werth 2.8 zur Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens des Wasserstoffatoms, indem man die Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O' = nCH_2 + H_2 + O'$ hierzu verwendet und demnach setzt: $H_2 = (nCH_2 + H_2 + O') - (nCH_2 + O')$, so ergiebt sich, mit Zugrundelegung der Landolt'schen Beobachtungen der Alkohole der Fettreihe für $r_\alpha H_2 = 2.8$, also für $r_\alpha H = 1.4$.

Durch Vergleich von kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung nur um H_2 unterscheiden, erhielt Landolt als mittleren Werth für $r_\alpha H = 1.2$.

Da bei so kleinen Zahlen die Versuchsfehler sehr in Betracht kommen, so ist es jedenfalls geboten, ein möglichst reichhaltiges Beobachtungsmaterial zu solchen Bestimmungen zu benutzen.

Auf den beiden verschiedenen Wegen wurde also für die Atomrefraktion des Wasserstoffs gefunden:

1) $r_\alpha H = 1.4$
2) $r_\alpha H = 1.2.$

Der mittlere Werth 1.3 wird daher der wahren Atomrefraktion des Wasserstoffs sich am meisten nähern. Es ist dieselbe Zahl, welche Landolt als Atomrefraktion des Wasserstoffs bezeichnete, indem er, unter Annahme Einer Atomrefraktion des Sauerstoffs, $r_\alpha O = 3$, das Brechungsvermögen des Wasserstoffatoms auf die erwähnte Weise aus den Alkoholen der Fettreihe ableitete.

Bezogen auf den von der Wellenlänge unabhängigen Brechungsindex A, ergiebt sich die Atomrefraktion des Wasserstoffs

$$r_A H = 1.29.$$

Die Atomrefraktion r_α des Kohlenstoffs in den sogenannten gesättigten Körpern bestimmte derselbe Forscher durch Vergleich solcher kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung nur um ein Kohlenstoffatom unterscheiden. Er erhielt auf diese Weise den Werth

$$r_\alpha C = 4.75 \text{ bis } 5.43, \text{ Mittel } 5.09.$$

Die Differenz $CH_2 - H_2 = 7.6 - 2.6 = 5$ ergiebt für die Atomrefraktion des Kohlenstoffs fast genau denselben Werth, während sich aus den Beobachtungen Schrauf's für den Brechungsindex und die Dichte des Diamanten die Zahl 4.85 ergiebt. Das Mittel dieser drei Werthe

5.09
5.00
4.85

beträgt 4.98. Es kann daher 5 als ein der wahren Atomrefraktion des Kohlenstoffs $r_\alpha C'$ jedenfalls sehr nahe kommender Werth bezeichnet werden.

Bezogen auf den von der Wellenlänge unabhängigen Refraktionscoëfficienten ergiebt sich die Atomrefraktion

$$r_A C' = 4.86.$$

Wenn im Vorhergehenden gezeigt wurde, dass der Sauerstoff in den Aldehyden und Ketonen eine höhere Atomrefraktion besitzt als in den Alkoholen, so ist eigentlich hierdurch nur nachgewiesen, dass das Refraktionsäquivalent der Gruppe C=O grösser ist als jenes der Gruppe C-O und zwar

$$r_\alpha C{=}O = 5 + 3.4 = 8.4$$
$$C{-}O = 5 + 2.8 = 7.8.$$

Da es ganz unbekannt ist, ob sich an der Erhöhung des Refraktionsäquivalents 7.8 zu 8.4 durch den Uebergang der Gruppe C-O in C=O sowohl der Kohlenstoff, als der Sauerstoff, oder nur eines dieser Elemente und in welchem Grade betheiligt, so ist es streng genommen nicht möglich, die Atomrefraktion des Sauerstoffs in seinen beiden Verbindungsformen zu ermitteln. Sicher ist nur, dass das Refraktionsäquivalent der Gruppe C-O durch die Doppelbindung wächst;

wahrscheinlich ist, dass sich an diesem Wachsthum beide Atome betheiligen, aber es bleibt unbekannt, in welchem Verhältniss dies geschieht.

Für den praktischen Zweck ist es jedoch nicht nothwendig zu ermitteln, in welcher Weise die beiden Atome an der Erhöhung der Molecularrefraktion der Verbindungen Theil nehmen und wenn man die Atomrefraktion des mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatoms als unveränderlich, $r_\infty C' = 5$ und $r_A C' = 4.86$, setzt (was allerdings nur conventionell ist), so ergeben sich die oben angeführten Werthe für das Sauerstoffatom in seinen beiden Bindungsformen.

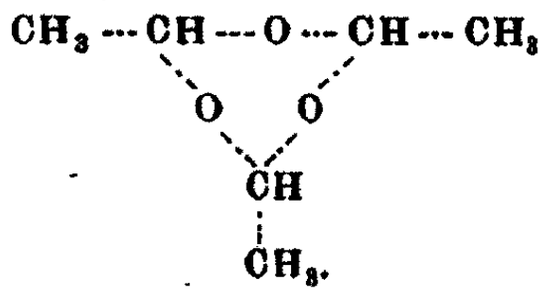
Mit Hilfe dieser Constanten lässt sich die Molecularrefraktion der sauerstoffhaltigen Verbindungen berechnen und unter Umständen hierdurch nachweisen, in welcher Form der Sauerstoff in einem Körper enthalten ist.

Ein recht lehrreiches Beispiel bietet unter andern der Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$, eine Substanz, welche ihrer empirischen Formel nach in verschiedener Weise zusammengesetzt sein kann. — Als Molecularrefraktion desselben wurde gefunden

$$P\left(\frac{A-1}{d^{20}_4}\right)$$

Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$ 52.48.

Diese Zahl bestätigt vollkommen die von Kekulé und Zincke[1]) für den Paraldehyd angenommene, aber bis jetzt experimentell nicht bewiesene Constitution, nach welcher die doppelte Sauerstoffbindung in drei Aldehydmolekeln aufgehoben und die freien Valenzen zur gegenseitigen Verkettung benutzt sind:



Denn es berechnet sich unter der Annahme, dass alle drei Sauerstoffatome mit je zwei Kohlenstoffatomen verbunden sind, also $r_A O' = 2.71$, die theoretische Molecularrefraktion $M_A = 52.77$:

$$\begin{aligned} r_A C'_6 &= 6.4.86 = 29.16 \\ H_{12} &= 12.1.29 = 15.48 \\ O'_3 &= 3.2.71 = 8.13 \\ M_A &= 52.77, \end{aligned}$$

welche Zahl mit dem beobachteten Werth 52.48 in sehr befriedigender Weise übereinstimmt. —

[1]) Diese Berichte III, 468.

Unter der Annahme, dass der Paraldehyd noch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom — dessen Brechungsvermögen $r_A O'' = 3.29$ ist — enthält, was bei der empirischen Formel dieses Körpers $C_6H_{12}O_3$ nur noch allein möglich ist, da

$$H_n = 2C_n,$$

würde sich M_A zu 53.35 berechnen:

$$\begin{aligned} r_A C'_6 &= 6 . 4.86 = 29.16 \\ H_{12} &= 12 . 1.29 = 15.48 \\ O'' &= 1 . 3.29 = 3.29 \\ O'_2 &= 2 . 2.71 = 5.42 \\ M_A &= 53.35. \end{aligned}$$

Da dieser Werth von dem experimentell gefundenen viel mehr abweicht als der unter Annahme der obigen Atomgruppirung sich ergebende:

Berechnet für $C'_6H_{12}O'_3$	M_A	= 52.77
Beobachtet für Paraldehyd	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$	= 52.48
	Differenz	+ 0.29,
Berechnet für $C'_6H_{12}O''O'_2$	M_A	= 53.35
Beobachtet	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$	= 52.48
	Differenz	+ 0.87,

so kann es nicht zweifelhaft sein, dass jene Constitutionsformel der Wirklichkeit entspricht.

Der Einfluss der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff auf die Molecularrefraktion der Körper ist indessen ein viel geringerer als zwischen Kohlenstoffatomen allein.

Während das Refraktionsaequivalent r_α der Gruppe C···C durch die doppelte Anziehung um ca. 23 pCt. erhöht wird:

$$\begin{aligned} r_\alpha C\cdots C &= 10 \\ C{=}C &= 12.3 \end{aligned}$$

wächst das Refraktionsaequivalent der Gruppe C···O durch die Doppelbindung merkwürdiger Weise nur um ca. 8 pCt.:

$$\begin{aligned} r_\alpha C\cdots O &= 7.8 \\ C{=}O &= 8.4. \end{aligned}$$

Im ersteren Falle bewirkt also jede Doppelbindung eine Erhöhung der Molecularrefraktion um etwa 2.3 Einheiten, im andern Falle nur um ca. 0.6.

Warum grade die doppelte Anziehung zwischen Kohlenstoffatomen von so bedeutendem Einfluss auf die Molecularrefraktion der Körper ist — von beinahe drei Mal grösserem als die Doppelbindung zwischen

Kohlenstoff und Sauerstoff — das ist zur Zeit noch nicht erklärbar.[1])

Wie vorher erwähnt wurde, fand Landolt als Refraktionsaequivalent beider in den Fettsäuren enthaltenen Sauerstoffatome zusammengenommen den Werth $r_\alpha O_2 = 6$. Allein es ist die Atomrefraktion des einzelnen Sauerstoffatoms, wie wir erörterten, von seiner Bindungsweise abhängig. — Wenn indessen, wie in den Säuren, sowohl doppelt als einfach gebundene Sauerstoffatome in gleicher Anzahl in den Körpern vorkommen, so heben sich die Wirkungen der variablen Atomrefraktion gegenseitig nahezu auf. Die beiden Sauerstoffatome in den Säuren besitzen, nach den vorhergehenden Betrachtungen, zusammen das Refraktionsäquivalent 6.2:

$$\begin{aligned} r_\alpha O'' &= 3.4 \\ O' &= 2.8 \\ \hline r_\alpha O'' + O' &= 6.2. \end{aligned}$$

Dieser Werth unterscheidet sich von dem durch Landolt vermittelten nur so wenig, dass die Differenz: $6.2 - 6 = 0.2$ noch innerhalb der bei Bestimmung der Molekularrefraktion unvermeidlichen Versuchsfehler liegt.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Gründen bleiben alle Schlussfolgerungen, welche ich in meiner ersten Mittheilung aus dem Vergleich der beobachteten und der berechneten Molecularrefraktion der ungesättigten Körper (mit doppelter Kohlenstoffbindung) zog und wo für die Atomrefraktion des Sauerstoffs der von Landolt angegebene Durchschnittswerth benutzt wurde, bestehen.

Die Veränderlichkeit der Atomrefraktion ist eine Erscheinung, welche nach meiner, schon in der früheren Publikation geäusserten Ansicht nur bei mehrwerthigen Elementen auftreten kann. An den Halogenen lässt sicht indessen unmittelbar prüfen, ob in der That die Atomrefraktion einwerthiger Elemente unverändert bleibt, gleichgültig, mit welchen Atomgruppen dieselben verbunden sind, indem man die Substitution an verschiedenen Stellen ein und desselben Kohlenwasserstoffs oder an correspondirenden Orten isomerer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge vornimmt und die Molecularrefraktion der Produkte vergleicht. Erweist sie sich für isomere Halogenderivate

---

[1]) Der Gedanke liegt nahe, dass zwei gleiche Atome, wenn sie doppelt gebunden werden, eine stärkere Wirkung ausüben, als wenn sich zwei verschiedene Atome mit doppelter Kraft anziehen. Es wird sich das vielleicht an stickstoffhaltigen Körpern nachweisen lassen, indem man Substanzen, welche die Gruppe N:::N enthalten (Azokörper u. s. w.) mit Verbindungen, welche die Gruppe N:::R besitzen, wo R ein beliebiges Atom darstellt (z. B. Nitrosoverbindungen Wallach's Amidine, Senföle u. s. w.), vergleicht.

als identisch, so muss auch die Atomrefraktion der Halogene selbst unabhängig sein von ihrer Stellung in der Molekel.

In der folgenden Tabelle ist die Molecularrefraktion einer Anzahl isomerer Chlor-, Brom- und Jodverbindungen verzeichnet.

		$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,{}^{20}_{4}}\right)$
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	34.94
Aethylidenchlorid		34.92
Propylbromid	C_3H_7Br	39.24
Isopropylbromid		39.66
Propyljodid	C_3H_7J	48.85
Isopropyljodid		49.42
Butyrylchlorid	C_4H_7ClO	42.46
Isobutyrylchlorid		42.45
Butyljodid	C_4H_9J	56.46
Isobutyljodid		56.37.

Man erkennt aus der nahen Uebereinstimmung der Molecularrefraktion dieser isomeren Körper, dass in der That die Atomgruppirung auf das moleculare und daher auch auf das Brechungsvermögen der Halogenatome von keinem wesentlichen Einfluss sein kann.

Unter den von mir untersuchten Halogenverbindungen befindet sich namentlich eine beträchtliche Anzahl von Chlorprodukten, und die aus den reinsten dieser Substanzen abgeleiteten Werthe für die Atomrefraction des Chlors, ergeben nahezu dieselben Werthe, gleichgiltig mit welchen Radicalen dasselbe verbunden ist.

In der nächsten Tafel ist die Molecularrefraktion einer Anzahl solcher Chlorverbindungen zusammengestellt und die hieraus ermittelte Atomrefraktion des Chlors. Dieser Werth wurde erhalten, indem man von dem molekularen Brechungsvermögen das Refraktionsaequivalent des mit dem Halogen verbundenen Restes abzog.

		$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d\,{}^{20}_{4}}\right)$	Differ.	r_α
Aethylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	34.94	19.74 = 2 . 9.87	
	C_2H_4	15.20		
Aethylidenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	34.92	19.72 = 2 . 9.86	
	C_2H_4	15.20		
Chloral	C_2HCl_3O''	44.19	29.49 = 3 . 9.83	
	C_2HO''	14.70		
Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	34.11	10.01 = 1 . 10.01	
	C_3H_7	24.10		

Propionylchlorid . .	$C_3 H_5 ClO''$	34.98	10.08 = 1 . 10.08
	$C_3 H_5 O''$	24.90	
Dichloressigester . .	$C_4 H_6 Cl_2 O'' O'$	53.41	19.41 = 2 . 9.71
	$C_4 H_6 O'' O'$	34.00	
Trichloressigester .	$C_4 H_5 Cl_3 O'' O'$	62.05	29.35 = 3 . 9.78
	$C_4 H_5 O'' O'$	32.70	
Butyrylchlorid . . .	$C_4 H_7 Cl O''$	42.46	9.96 = 1 . 9.96
	$C_4 H_7 Cl O''$	32.50	
Isobutyrylchlorid . .	$C_4 H_7 Cl O''$	42.45	9.95 = 1 . 9.95
	$C_4 H_7 O''$	32.50	
Butylchloral . . .	$C_4 H_5 Cl_3 O''$	59.43	29.53 = 3 . 9.84
	$C_4 H_5 O''$	29.90	
Aethylbichlorpropionat	$C_5 H_8 Cl_2 O'' O'$	61.14	19.54 = 2 . 9.77
	$C_5 H_8 O'' O'$	41.60	
Aethylchlorbutyrat .	$C_6 H_{11} Cl O'' O'$	60.43	9.93 = 1 . 9.93
	$C_6 H_{11} O'' O'$	50.50	

Das Mittel aus den 12 Bestimmungen der Atomrefraktion des Chlors ergiebt

$$r_\alpha Cl = 9{,}88,$$

von welchem sich die einzelnen Werthe nur sehr wenig unterscheiden. Diese Zahl stimmt vortrefflich mit der von Haagen (Pogg. Ann. 131, S. 117) erhaltenen, welcher fand

$$r_\alpha Cl = 9{,}8.$$

Wie man aus der obigen Tabelle ersieht, bleibt also die Atomrefraktion des Chlors fast genau dieselbe, gleichviel aus welchen Verbindungen dieselbe abgeleitet wird.

So ist es z. B. irrelevant, ob das Halogen mit einem Kohlenwasserstoffrest oder mit einer Carbonylgruppe verbunden ist. Denn die Atomrefraktion des Chlors, welche sich aus dem Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, Propylchlorid, *den substituirten Estern etc.* berechnet, ist identisch mit den Werthen, welche sich aus Propionylchlorid, Butyryl- und Isobutyrylchlorid ergeben.

Ebenso bleibt die Atomrefraktion des Chlors unverändert, ob an einem Kohlenstoffatom ein, zwei oder drei Chloratome gebunden sind. Dieselben Werthe ergeben sich beispielsweise aus dem Propylchlorid, Dichloressigester, Trichloressigester, Chloral u. s. w.

Es geht also aus diesen Thatsachen unmittelbar hervor, dass die Atomrefraktion des Chlors durch die Natur der damit verbundenen

Atome oder Atomgruppen nicht verändert wird, dass sie unter allen Bedingungen constant bleibt.

Als Resultat der vorhergehenden Betrachtungen kann somit zweifellos hingestellt werden:

Die Atomrefraktion des Chlors, Broms, Jods ist unveränderlich und nur die mehrwerthigen Elemente besitzen eine wechselnde Atomrefraktion.

Wie vorher erwähnt wurde, ist der Einfluss der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff auf die Molecularrefraktion der Körper vollkommen verschieden von demjenigen, welchen die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen ausübt. Ganz dasselbe gilt für sämmtliche anderen physikalischen Constanten. Eine eingehende Darlegung dieser Erscheinungen wird man in den Annalen finden.

Lemberg (Oesterreich), k. k. techn. Hochschule, im Juni 1880.

Referate.

Anorganische Chemie.

Studium gewisser Fälle von Isomorphismus von H. Baker (*Ann. Chem. 202, 229*). Um für den von Marignac behaupteten Isomorphismus der Salze $3\,RF.R'F_4$, $3\,RF.R'OF_3$, $3\,RF.R'O_2F_2$ neues Beweismaterial zu erbringen, wurden folgende Salze dargestellt und krystallographisch und optisch untersucht: 1) $3\,KF.NbOF_3$, kleine Würfel ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, also regulär; 2) $3\,NH_4.NbOF_3$, Octaëder und Cubooctaëder, ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, regulär; 3) $3\,NH_4F.SiF_4$ lange, quadratische, doppeltbrechende Prismen; 4) $3\,KF.ZrF_4$ kleine, glänzende, einfach brechende Octaëder; 5) $3\,NH_4F.ZrF_4$ einfach brechende Octaëder; 6) $3\,NH_4F.TiF_4$ wenig auf polarisirtes Licht wirkende dendritische Formen mit rechtwinkligen Flächen; 7) $3\,KF.UO_2F_2$ ($U = 240$) krystallisirt aus concentrirter Fluorkaliumlösung quadratisch in verschiedenen Formen; $2\,P\infty$; P; $\infty P\infty$ und $0\,P$, immer pyramidal; Ausser diesem Salz krystallisirt aus verdünnter Fluorkaliumlösung die Verbindung $5\,KF.2\,UO_2F_2$ triklinisch mit den beobachteten Formen $\infty\bar{P}\infty$; $\infty\breve{P}\infty$; $0\,P$; $+P$; ∞P, ferner aus reinem Wasser das Salz

$3\,KF\,.\,2\,UO_2F_2\,.\,2\,H_2O$ monoklinisch mit den beobachteten Formen $\infty P\infty$; $\infty\breve{P}\infty$; $+P\infty$; $-P\infty$; ∞P; 8) $3\,NH_4F\,.\,UO_2F_2$ quadratisch. Auf rechtwinklige Krystallaxen berechnet ist

	b : c	Brechung:
1) $3\,KF\,.\,NbOF_3$	= 1.0 : 1.0	einfach
2) $3\,NH_4F\,.\,NbOF_3$	= 1.0 : 1.0	einfach
3) $3\,NH_4F\,.\,SiF_4$	= 1.0 : ?	doppelt
4) $3\,NH_4F\,.\,ZrF_4$	= 1.0 : 1.0	einfach
5) $3\,KF\,.\,ZrF_4$	= 1.0 : 1.0	einfach
6) $3\,NH_4F\,.\,TiF_4$	= 1.0 : nahezu 1.0 .	doppelt
7) $3\,KF\,.\,UO_2F_2$	= 1.0 : 0.992 . . .	doppelt
8) $3\,NH_4F\,.\,UO_2F_2$	= 1.0 : nahezu 0.992	doppelt.

Die äussere Form ist daher bei allen Salzen nahezu gleich und trotz der Einreihung der einzelnen Salze in verschiedene Krystallsysteme sämmtliche Salze als isomorph zu betrachten. Pinner.

Ueber die Dichte des verflüssigten Sauerstoffs von J. Offret (*Ann. chim. phys. 1880, 271*). Raoul Pictet fand die Dichte des Sauerstoffs im flüssigen Zustande nach zwei Bestimmungsmethoden 0.9883 und 0.9787. J. Offret berechnet nun bei Zugrundelegung der Versuchszahlen von Pictet unter Vereinfachung der Rechnungsmethode die Zahl 0.8402 und weist nach, dass Pictet zu der Zahl 0,9883 durch einen Rechnungsfehler gelangt ist, bei dessen Vermeidung er 0.8655 erhalten haben würde. Auch bei Berechnung der zweiten Zahl 0.9787 ist ein Rechnenfehler untergelaufen. In der That ergiebt Herrn Pictets Rechnung, mit Umgehung dieses Fehlers ausgeführt, 1.594, eine jedenfalls viel zu hohe Zahl für die Dichte. Da für die hierzu führende Rechnung die nicht berechtigte Annahme zu Grunde gelegt war, dass der Sauerstoff bei — 100° unter einem Druck von 432 Atmosphären noch dem Mariotte'schen Gesetz folgt, so wird die Anwendbarkeit der zweiten von Pictet benutzten Methode durch den Verfasser bestritten und als wahrscheinlichster Ausdruck für das Volumgewicht des flüssigen Sauerstoffs die aus Pictets Versuchszahlen nach Offrets Methode berechnete Zahl 0,84 angenommen. Mylius.

Bildungswärme mehrerer Halogenverbindungen von Berthelot (*Compt. rend. 90, 841—846*). Das Einfachchlorjod JCl entwickelt in festem Zustande bei der Zersetzung mit schwefliger Säure 41.35°, in geschmolzenem Zustande 43.6°, so dass die Schmelzungswärme 2.3° sein würde. Die Bildungswärme beträgt für JCl 6.8°, J fest, Cl gasförmig, beide gasförmig = 12.1°, für JCl_3, J fest, Cl gasförmig = 15.5°, beide gasförmig = 21.7°, für JBr, J fest, Br flüssig = 2.47°, beide gasförmig = 11.9°, für BrCl, beide gasförmig = 4.6°. Bei der Bildung von KJ_3 aus KJ und J_2 findet eine Wärmetönung von etwa 1.5° statt auf flüssiges Jod berechnet, auf

gasförmiges Jod berechnet 10.5, bei der Bildung von KBr_3 durch Auflösen von 2 Br in einer concentrirten Lösung von KBr = 3.53, auf gasförmiges Br berechnet 10.9 c. Pinner.

Wasserstoffsuperoxyd und Ozon von A. Leeds (*Chem. News 1880, 163*). Die absoluten Mengen des nach dem Ueberleiten von feuchter Luft über Phosphor gefundenen Ozons und Wasserstoffsuperoxyds hängen von der Temperatur, der Zeit, während welcher die Körper mit einander in Berührung sind und auf einander wirken, und ferner von der Geschwindigkeit des Gasstroms ab. In welchem Mengenverhältniss zu einander Ozon und H_2O_2 entstehen, kann nicht festgestellt werden, das Verhältniss der eine Zeit lang mit einander in Berührung gewesenen Gase aber ist unter gegebenen Umständen ein bestimmtes. Bei 18—21° C. wurde an H_2O_2 ca. $\frac{1}{100}$ von 0.15 pCt. Ozon gefunden. Die Argumentation des Autors richtet sich in der Hauptsache gegen die Chem. News vol. 40, p. 307 ausgesprochene, inzwischen aber (S. das Referat auf Seite 568 dieser Berichte) bereits berichtigte Auffassung Mc Leods, dass Ozon und H_2O_2 neben einander nicht bestehen könnten. Im Anschluss an eine Zusammenstellung der Eigenschaften der in Frage stehenden Körper zeigt der Autor ferner, dass der weisse Nebel, welchen man wahrnimmt, wenn die durch Waschen mit Wasser von H_2O_2 fast befreite, ozonisirte Luft durch Jodkaliumlösung gestrichen ist (Schönbeins Antozon), von Wasserstoffsuperoxyd herrührt, entstanden durch die Einwirkung des Ozons auf die Jodkaliumlösung. Schotten.

Ueber die Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds von Berthelot (*Compt. rend. 90, 897—899*). Die bekannte freiwillige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt um so langsamer, je verdünnter die Lösung des Superoxyds und je niedriger die Temperatur ist. Die Zersetzung hängt nicht von der grösseren oder geringeren Menge freier Säure, welche gegenwärtig ist, ab, sondern von der Natur der Säure (so ist eine, geringe Mengen Salzsäure enthaltende, Lösung von Wasserstoffsuperoxyd haltbarer wie eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung) und namentlich von der Abwesenheit jeder Spur einer Base oder eines freien Alkalis. Die geringste Spur eines gefällten Oxyds oder eines löslichen Alkalis beschleunigt ausserordentlich die Zersetzung des H_2O_2 und scheint gar nicht beeinträchtigt zu werden durch die Gegenwart einer mehr oder minder bemerklichen Menge einer und derselben Säure, während die Natur der Säure mehr Einfluss zu besitzen scheint. Die Zersetzung einer basenfreien Lösung ist erst nach langer Zeit beendet. Pinner.

Das Atomgewicht des Antimons von J. P. Cooke (*Chem. News 41, 201*). Vom Verfasser mitgetheilt *Berichte XIII, 951.*

Revision des Atomgewichts und der Valenz des Aluminiums von J. W. Mallet (*Chem. News 41, 212*). Es wurde aus dem Glührücketand des Ammoniakalauns das Atomgewicht des Aluminiums = 27.04—27.096, durch Titration von Bromaluminium mit Silbernitrat = 27.018—27.034, durch Messung und Wägung (als Wasser) des Wasserstoffs, welchen reines Aluminium aus Natronlauge entwickelte = 26.99—27.005 gefunden. Der letzten Zahl wird die grösste Wahrscheinlichkeit zugeschrieben. Mylius.

Ueber das Atomgewicht des Tellurs von W. L. Wills (*Ann. Chem. 202, 242—250*). Das Atomgewicht des Tellurs wurde übereinstimmend mit den Resultaten von Berzelius und v. Hauer bei der Oxydation mittelst Salpetersäure = 127.80, mittelst Königswasser = 127.99, aus der Analyse von Tellurkaliumbromid = 126.83 gefunden, so dass demnach das Atomgewicht des Tellurs grösser als das des Jods ist und die Stellung des Tellurs in Mendelejeff's System nicht zwischen Antimon und Jod, sondern hinter Jod sein muss. Pinner.

Untersuchungen über die Passivität des Eisens von L. Varenne (*Compt. rend. 90, 998—1001*). Verfasser war durch frühere Versuche zu der Annahme gelangt, dass die Passivität des Eisens nicht Folge eines Ueberzugs von unlöslichem Oxyd oder Nitrat, sondern von einer dünnen Gasschicht sei und beschreibt zur Bestätigung dieser Ansicht folgende Versuche: Wenn man Eisen in eine Salpetersäure von 1.417 eintaucht, so beobachtet man zunächst eine stürmische Stickstoffdioxydentwicklung, aber nach Verlauf von 3—20 Secunden wird plötzlich die Oberfläche des Eisens glänzend und die Gasentwicklung hört auf. Jetzt ist das Eisen passiv. Dieselbe Erscheinung tritt ein mit weniger starker Salpetersäure. Wendet man eine Säure von 1.325 an, so findet einige Zeit Gasentwickelung statt, die plötzlich mit dem Glänzendwerden der Metalloberfläche aufhört; bald aber beginnt, an einem Punkt anfangend und über die Gesammtoberfläche des Metalls sich verbreitend, von Neuem die Gasentwicklung, um wieder plötzlich aufzuhören und dieses Spiel wiederholt sich fortdauernd. Hier tritt eine Art von intermittirender Passivität auf. Ferner wenn man eine Eisenröhre zum kleinen Theil in concentrirte Säure taucht und diesen Theil passiv macht, mit Vorsicht die Röhre aus der concentrirten Säure in eine verdünntere bringt, so dass zuerst nur der passive Theil eintaucht und dann sehr langsam die Röhre tiefer einsenkt, so findet eine kaum bemerkbare Zeit lang geringe Gasentwicklung statt und die ganze Röhre wird passiv. Aber diese Passivität ist wenig beständig; es genügt, die Röhre leicht zu bewegen, um sofort eine energische Gasentwicklung zu veranlassen. Die Beständigkeit der Passivität ist um so geringer, je verdünnter die zweite Säure, je rauher die Oberfläche des Metalls und je grösser der Durch-

messer der Röhre ist. Diese Thatsachen werden in der Weise erklärt, dass beim Eintauchen des Eisens in concentrirte Salpetersäure zunächst eine chemische Action stattbat, dass das entwickelte Gas sich zuerst in dem in der Säure enthaltenen Wasser auflöst, dann die kleinen Bläschen an dem Metall haften bleiben, dass in weniger starker Säure der Gasüberzug allmälig sich wieder löst, und so eine intermittirende Gasentwicklung veranlasst, endlich dass in dem zweiten Experiment die auf einem Theil des Metalls haftende Gasschicht das Haftenbleiben der Gasbläschen auch an den benachbarten Theilen veranlasst. In jedem Fall kann diese Gasschicht durch mechanische Einwirkung, wie durch Stoss, zum Theil gelöst werden und dann findet wieder chemische Action statt. Das passiv gewordene Eisen verliert, wie schon früher nachgewiesen wurde, im Vacuum diese Eigenschaft, ebenso beim Liegen in verdünnterer Säure allmälich je nach der Concentration der Säure in mehr oder minder kurzer Zeit und zwar hört die Passivität auf bei einer Säure von

1.308 spec. Gew.	nach 11 Tagen	1.241 spec. Gew.	nach 26 Stunden
1.283 spec. Gew.	- 5 -	1.211 spec. Gew.	- 24 -
1.265 spec. Gew.	- 32 Stunden	1.155 spec. Gew.	- 12 -

Pinner.

Ueber das Ammoniumcarbonat von E. J. Maumené (*Compt. rend. 90, 926—927*). Verfasser hat zwei einander sehr unähnliche Ammoniumcarbonatproben analysirt, von denen die eine sehr starken Geruch zeigte und eine Lösung vom spec. Gew. 1.14 gab, die andere schwachen Geruch besass und eine gesättigte Lösung vom spec. Gew. 1.06 lieferte.

Die Probe 1 enthielt: 45.14 pCt. Kohlensäure, 21.49 pCt. Ammoniak und 33.37 pCt. Wasser; die Probe 2: 45.96 pCt. Kohlensäure, 22.3 pCt. Ammoniak und 31.73 pCt. Wasser. Pinner.

Ueber die Erden des Samarskit von C. Marignac (*Compt. rend. 90, 899—903*). Das auf gewöhnlichem Wege aus amerikanischem Samarskit gewonnene Gemenge von Erden wurde zunächst in die Nitrate übergeführt und diese vorsichtig zersetzt. Die leichter zersetzbaren Antheile, welche die Oxyde des Erbiums, Ytterbiums, Scandiums etc. enthalten, sind noch nicht eingehender untersucht worden. Die am schwersten zersetzbaren Antheile wurden zunächst durch ihre verschiedene Löslichkeit in gesättigter Kaliumsulfatlösung getrennt. Aber obwohl die Löslichkeit der verschiedenen Erden ausserordentlich verschieden ist, gelangt man zu einer annähernden Trennung derselben doch nur durch Hunderte von Wiederholungen der einzelnen Operationen. Schliesslich erhält man folgende Fraktionen: 1) Erden, die in weniger als 100 Theilen Kaliumsulfatlösung löslich sind, mit dem Aequivalentgewicht kleiner als 119. 2) Erden, in 100—200 Theilen Kaliumsulfat löslich, Aequiv. = 119—120. 3) Erden, sehr wenig

in Kaliumsulfat löslich, Aequiv. = 119—115. 4) Eine fast unlösliche Erde (Didymoxyd) welche jedoch gewisse Menge der anderen Erden energisch zurückhält.

Die am leichtesten löslichen Erden wurden in Formiate übergeführt und als solche getrennt. Sie waren lediglich Yttrium- und Terbiumoxyd.

Die in 100—200 Theilen Kaliumsulfat löslichen Erden liessen sich in leichter lösliche an Terbiumoxyd reiche Antheile und in einen schwerer löslichen trennen. Letzterer, in 100—150 Theilen Kaliumsulfatlösung löslich, besitzt eine ziemlich blasse, orangegelbe Farbe, die sicherlich von beigemengter Terbinerde herrührt, bildet ungefärbte Salze, deren Lösungen kein Absorptionsspectrum zeigen, und hat ein Aequivalent *von höchstens 120.5*. Wegen ihrer Eigenschaften muss diese Base ein neues Metall enthalten, welches vorläufig als $Y\alpha$, bezeichnet wird. — Die sehr wenig in Kaliumsulfat löslichen Antheile enthalten ein wenig Terbium, eine merkliche Menge von $Y\alpha$, etwas Didym und endlich eine in mehr als 2000 Theilen Kaliumsulfat lösliche Base, deren Metall vorläufig als $Y\beta$ bezeichnet wird und deren Aequivalent ungefähr 115.6 ist. Sie ist fast farblos und bildet Salze, deren Lösungen intensive Absorptionsstreifen hauptsächlich im Blau und Violett zeigen. Diese Absorptionsstreifen entsprechen vollständig denen des Decipins von Delafontaine und des Samariums von Lecoq de Boisbaudran, so dass diese Basen unter einander identisch sein müssten, wenn nicht das Aequivalent des Decipins zu 130 gefunden worden wäre. Pinner.

Ueber einige Fluorverbindungen des Vanadins v. H. Baker (*Ann. Chem. 202, 254—264*). Kaliumfluoxyvanadate. 1) Blättriges Vanadat $6KF.V_2O_5.2VOF_3 + 2H_2O$ scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Vanadinpentoxyd in Fluorwasserstoff-Fluorkalium in gelben, perlmutterglänzenden Blättchen ab. 2) Nadelförmiges Vanadat $3KHF_2.2VOF_3$, durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in warmer Flusssäure erhalten. Es riecht nach Flusssäure, greift Glas schnell an und wird von kalter Schwefelsäure unter Aufbrausen zersetzt.

Ammoniumfluoxyvanadate. Die Lösung von V_2O_5 in Fluorwasserstoff-Fluorammonium scheidet auf weiteren Zusatz von $HF.NH_4F$ schwach gelbe, perlmutterglänzende Blättchen aus: $6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3 + 2H_2O$. Setzt man zu einer Lösung dieser Blättchen mehr Fluorwasserstoff-Fluorammonium, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von pyramidenförmigem Oxyvanadat: $12NH_4F.V_2O_5.2VOF_3$. Durch Auflösen dieses Salzes in warmer Flusssäure erhält man beim Erkalten das in blassgelben Nadeln krystallisirende Salz $3NH_4HF_2.2VOF_3$, welches durch überschüssige Flusssäure zersetzt wird.

Zinkfluoxyvanadat, $ZnF_2 . ZnO . 2VOF_3 + 14H_2O$, durch Lösen der entsprechenden Mengen Zinkcarbonat und Vanadinpentoxyd in Flussäure dargestellt, bildet harte, gelbe, monokline Prismen mit den Formen ∞P; $\infty \breve{P}\infty$; $\infty \breve{P}\infty$; $0P$; $+ P\infty$. $a:b:c = 0.93:1:0.83$.

Ammoniumfluoxyhypovanadat, $2NH_4F . VOF_3 + H_2O$, erhalten auf Zusatz von Fluorammonium zur concentrirten Lösung von Vanadintetroxyd V_2O_4 in Flussesäure, bildet blaue, monokline Prismen mit den Formen ∞P; $0P$. Von kalter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Pinner.

Ueber Magnesiumvanadate von S. Suguira und H. Baker (*Ann. Chem. 202, 250—254*). Durch Kochen von Magnesia alba mit amorpher Vanadinsäure und Wasser wird eine farblose Lösung erhalten, die beim Abdampfen eine weisse Masse hinterlässt, anscheinend ein Gemenge von Magnesia und neutralem Vanadat. Wird dagegen die Lösung mit Essigsäure angesäuert, so wird sie tief braunroth und es scheiden sich beim Verdunsten zwei Arten von Krystallen ab, dunkelgelbbraune und glänzendrothe.

Das braune Salz ist $3MgO . 5V_2O_5 . 28H_2O$, bildet trikline Prismen mit den beobachteten Formen $\infty \breve{P}\infty$; $\infty P'$; $\infty P'2$; $\infty \bar{P}2$; $\infty \breve{\bar{P}}\infty$; $\frac{1}{2}\breve{P}'\infty$; $+ \bar{P}\infty$; $+ P' . \breve{a}:\bar{b}:'c = 1.0:1.003:1.012$.

Das rothe Salz ist ebenso zusammengesetzt und gleichfalls triklin, krystallisirt aber in ganz anderen Formen: $\infty \breve{P}\infty$; $\infty \bar{P}\infty$; $-P$; ∞P; $+P$; $0P$; $+ \bar{P}\infty . \breve{a}:\bar{b}:c' = 1.0:1.261:0.8525$. Spec. Gew. des braunen Salzes = 2.199, des rothen Salzes = 2.167. Pinner.

Organische Chemie.

Derivate der Myristinsäure von F. Masino (*Ann. Chem. 202, 172*). Siehe das Referat *Berichte XIII, 820.*

Krystallisirte Bestandtheile des Corallins von Carl Zulkowsky (*Ann. Chem. 202. 179*). Ueber diese Abhandlung ist bereits referirt worden *Berichte XII, 931.*

Constitution einiger Naphtalinderivate von F. Beilstein u. A. Kurbatow (*Ann. Chem. 202, 213*). Die Abhandlung ist im Auszuge bereits erschienen in *diesen Berichten XIII, 353.*

Ueber einige Eigenschaften der Gemische von Cyanmethyl mit gewöhnlichem und Methylalkohol von Camille Vincent u. B. Delachanal (*Bull. soc. chim. 33, 405*). Hierüber ist bereits berichtet aus *Compt. rend. 90, 747.* Siehe *Berichte XIII, 1022.*

Ueber die Oxalsäure von A. Villiers (*Bull. soc. chim. 33, 415.*) Siehe das Referat *Berichte XIII, 1030.*

Ueber die Elektrolyse der Malonsäure von Edm. Bourgoin (*Bull. soc. chim. 33, 417*). Siehe das Referat *Berichte XIII, 1022.*

Ueber die Constitution der Salze des Rosanilins und analoger Farbstoffe von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim. 33, 426*).

Ueber Tropeïne von A. Ladenburg (*Compt. rend. 90, 920—924*) ist den *Berichten* erschienen.

Ueber die natürlichen und mydriatischen Alkaloïde von Belledonna, Datura, Hyoscyamus und Duboisia von A. Ladenburg (*Compt. rend. 90, 874—876*) ist in den *Berichten* mitgetheilt.

Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen von A. Baeyer. Dritte Abhandlung. **Das Orthokresolphtaleïn und seine Derivate** von G. Fraude (*Lieb. Ann. 202, 153—172*) ist bereits in den *Berichten XII, 237* mitgetheilt. Pinner.

Ueber V. Marcano's Sulfocyanat des Platins von G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim. 33, 402—403*). Verfasser weist nach, dass das von Marcano (*diese Berichte XIII, 925*) beschriebene Platinsulfocyanat nicht nach der Formel $Pt(CyS)_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt ist (wie aus Marcano's Platin- und Wasserbestimmung hervorzugehen schien)

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.8	29.7
H_2O	5.16	5.20,

sondern dass die Verbindung überdies Kalium enthält und nach Bestimmung von Platin, Kalium, Schwefel und Wasser ihr der Ausdruck $(CyS)_6 PtK_2 + 2H_2O$ gegeben werden muss.

	Berechnet				Gefunden			
$S_1\ Pt_1\ K_1\ H_2O$	29.09	30.00	11.82	5.45	29.00	29.7	10.9	5.20.

Gabriel.

Ueber die Bildung von Tetramethylammoniumnitrat von E. Duvillier u. A. Buisine (*Compt. rend. 90, 872—874*). Wird Methylnitrat mit einer holzgeistigen Lösung der äquivalenten Menge Ammoniak auf 100° erhitzt, so entsteht fast ausschliesslich Monomethylamin, wendet man jedoch statt des Ammoniaks Methyl- oder Dimethylamin an, so bildet sich als Hauptprodukt Tetramethylammoniumnitrat, welches grosse, nicht zerfliessliche, in Weingeist schwer lösliche Krystalle bildet. Pinner.

Zwei Verbindungen des Harnstoffs mit Goldchlorid von W. Heintz (*Ann. Chem. 202, 264—268*). Der Harnstoff bildet mit Goldchlorid zwei sehr leicht lösliche, aber an der freien Luft nicht zerfliessliche Verbindungen: $2CON_2H_4 . HAuCl_4$, feine gelbe, über 100° schmelzende Nadeln und $CON_2H_4 . HAuCl_4 + H_2O$ orange-

rothe Prismen oder Nadeln, die bei 97—98° wasserfrei werden und bei höherer Temperatur schmelzen. Pinner.

Ueber die explosiven Eigenschaften des Knallquecksilbers von Berthelot u. Vieille (*Compt. rend. 90, 946—952*). Verfasser haben die bei der Explosion des Knallquecksilbers entstehenden Produkte, die dabei entwickelte Wärme und den entstandenen Druck bestimmt. Das specifische Gewicht des Knallquecksilbers ist 4.42. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 3 g Knallquecksilber in einer kleinen Cartouche von Zinnfolie und in der Mitte einer Stahlröhre frei hängend durch einen durch die Cartouche gehenden feinen, und mittelst eines elektrischen Stromes zum Glühen erhitzten Eisendraht entzündet wurden. Es wurden im Mittel 234.2 ccm Gas erhalten, bestehend aus 65.70 CO, 32.28 N, 0.15 HCN und 1.87 H, so dass also die Zersetzung nach der Gleichung erfolgt

$$C\,Hg\,.\,NO_2\,.\,CN = 2\,CO + 2\,N + Hg.$$

Die entwickelte Wärmemenge wurde für 1 g = 403.5 Cal. gefunden, eine Quantität, welche hinreichend ist, um die enstandenen gasförmigen Produkte auf 4200° zu erhitzen. Die Stahlröhren waren bei diesen Versuchen mit Stickstoff gefüllt. Bei der Explosion in Luft würde das Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrennen, allein die dadurch hervorgebrachte Wärmeentwickelung würde kaum der Intensität der Explosion zu Gute kommen, da die Verbrennung des Kohlenoxyds allmälich erfolgt. Der Druck in den Stahlröhren betrug auf jeden Quadratcentimeter bei einer Ladung von

0.1 = 2.43 g = 477 kg
0.2 = 4.86 g = 1730 kg
0.3 = 7.39 g = 2697 kg
0.4 = 9.72 g = 4272 kg.

Dieser Druck ist geringer als der bei Schiessbaumwolle entstehende (0.1 = 1085 kg, 0.2 = 3120 kg, 0.3 = 5575 kg, 0.4 = 8745 kg), allein die grosse Kraft des Knallquecksilbers beruht darauf, dass die Zersetzung in unendlich kurzer Zeit erfolgt, dass die entstehenden Produkte sich gar nicht dissociiren und dass die Masse sehr dicht ist, so dass im ersten Augenblicke die entstandenen gasförmigen Produkte nur denselben Raum erfüllen, wie das feste Knallquecksilber selbst und wenn die Explosion in Berührung mit einer festen Wand erfolgt, auf diese im ersten Moment ein Druck von 48000 Atmosphären ausgeübt würde. In der That zeigte sich bei einem Experiment, bei welchem die Stahlbombe so gross gewählt wurde, dass der schliessliche Druck kaum 50 Atmosphären betrug, bei welchem aber das Knallquecksilber auf dem Boden der Bombe lag, die Stelle, wo das Knallquecksilber sich befunden hatte, nach der Explosion eingedrückt, so dass die Umrisse des Explosivmittels zu erkennen waren. Pinner.

Herstellung von Methylenchlorid und Dioxäthylmethylen von W. H. Greene (*Amer. chem. soc. I, 522*). Zink und Chloroform, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol gemischt, werden nach und nach mit kleinen Portionen Salzsäure versetzt, es destillirt ein Gemisch von Aethylenchlorid und Chloroform ab, dessen über 53° siedender Antheil nochmals mit Zink und Salzsäure behandelt wird u. s. w.; aus den unter 53° siedenden Fraktionen der Destillate isolirt man Methylenchlorid vom Siedepunkt 40—41°. Die Ausbeute an Methylenchlorid beträgt 20 pCt. des angewandten Chloroforms. Zur Darstellung von Dioxäthylmethylen wird ein Gemisch von 1 Molekül Dichlormethylen mit ca. 8 Molekülen absoluten Alkohols und 1 Molekül Natrium ungefähr 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, dann auf dem Wasserbade abdestillirt; die unter 78° siedende Fraktion des Destillates für sich aufgefangen, giebt auf Zusatz von Chlorcalciumlösung eine Oelschicht, aus welcher reines, unter einem Druck von 0.769 m bei 89° siedendes Dioxäthylmethylen abgeschieden werden kann: ätherische Flüssigkeit von durchdringendem, angenehmem, an Minze erinnerndem Geruch; spec. Gewicht = 0.851 bei 0°; wenig löslich in Wasser, daraus duch Calciumchlorid wieder abscheidbar.

Gabriel.

Ueber das Benzoëessigsäureanhydrid von W. H. Greene (*Bull. soc. chim. 33, 424—426*). Das gemischte Anhydrid der Essig- und Benzoësäure $C_6H_5.CO.O.CO.CH_3$ sollte nach Loir (diese Berichte XII, 2378) gegen Chlor und Salzsäure ein verschiedenes Verhalten zeigen, je nachdem es aus Chloracetyl[1]) und Natriumbenzoat oder aus Benzoylchlorid und Natriumacetat hergestellt war. Verfasser weist die Unrichtigkeit dieser Angaben nach; das gemischte Anhydrid giebt, gleichgiltig, ob auf diese oder jene Weise bereitet, mit Salzsäure Chloracetyl, Chlorbenzoyl, Essigsäure und Benzoësäure; durch Einwirkung von Chlor, Chloracetyl, Chlorbenzoyl, Monochloressigsäure und Monochlorbenzoësäure.

Gabriel.

Eine Verbindung aus Acetylchlorid und Titanchlorid von Armand Bertrand (*Bull. soc. chim. 33, 403—405*). Ein Gemisch der beiden Chloride giebt eine gelbe, in Acetylchlorid und Schwefelkohlenstoff lösliche, dem Jodoform ähnelnde Fällung; aus den Mutterlaugen lässt sich der Körper bei langsamer Abscheidung in wohlausgebildeten gelben, durchsichtigen Octaëdern erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 25—30°, rauchen an der Luft, halten sich in trockenem Salzsäuregas und trockener Luft und sind nach der Formel $C_2H_3OCl + TiCl_4$ zusammengesetzt. Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser nach Art der beiden Chloride, aus denen sie entsteht, zerfällt auch

---

[1]) Im Referat der Loir'schen Arbeit (diese Berichte XII, 2378) muss es auf Zeile 8 zu 9 von oben „Chloracetyl“ statt „Chloressigsäure“ heissen.

in selbige bei der Destillation und giebt mit Alkalilösung eine Fällung von Titansäure, während Alkalichloride und -acetat gelöst bleiben: aus der Bestimmung der bei dieser Zersetzung auftretenden Chlor- und Titansäuremengen ist die obige Formel der Verbindung hergeleitet.

Gabriel.

Einwirkung von Benzotrichlorid auf primäre Amine von James H. Stebbins (*Amer. chem. soc. I, 524*). Gleiche Moleküle von Benzotrichlorid und Paratoluidin wirken unter Salzsäureabspaltung und Wasserdampfbildung (?) auf einander ein; aus dem Reaktionsprodukt lassen sich durch Alkohol lange, glänzende, weisse Nadeln oder rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 155° isoliren; sie scheinen unverändert sublimirbar und sind leicht in Essigsäure, kaum in Wasser oder Salzsäure löslich. In starker Schwefelsäure lösen sie sich unter Salzsäureentwickelung und fallen aus dieser Lösung wahrscheinlich chlorfrei auf Wasserzusatz. Nach Oxydation mit Permanganat erhält man gelbe Nadeln, deren Constitution ebenso wie diejenige der Muttersubstanz durch weitere Versuche aufzuklären bleibt. Gabriel.

Isomere des Phloroglucins von Arm. Gautier (*Compt. rend. 90, 1003—1005*). Durch Schmelzen des im Wein von Cariguane enthaltenen Farbstoffs $C_{21}H_{20}O_{10}$ mit Alkali entsteht unter anderen Produkten eine dem Phloroglucin sehr ähnliche Substanz $C_6H_6O_3$. Dieselbe krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser, schmeckt sehr süss, ist ziemlich löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist und Aether, reducirt langsam kochende alkalische Kupferlösung und oxydirt sich schnell in alkalischer Lösung an der Luft. Alle diese Eigenschaften theilt sie mit dem Phloroglucin. Sie schmilzt jedoch bei 208.5° corr. (Phloroglucin bei 220°) und giebt mit Eisenchlorid eine leichte, vorübergehende Violettfärbung, während Phloroglucin sich dadurch tief rothviolett färbt. Sie wird als Oenoglucin bezeichnet. Das beim Schmelzen von Quercetin mit Alkali entstehende Phloroglucin, Quercitglucin, ist nicht, wie Hlasiwetz annahm, identisch mit dem Phloridzinphloroglucin. Es krystallisirt mit $\frac{3}{2}$ Molekülen Wasser (Phloroglucin mit 2 Molekülen Wasser), schmeckt kaum süss, ist wenig in Wasser löslich, schmilzt bei 174° (corr.) und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Auch das von Barth und Schröder durch Schmelzen von Phenol mit Natriumhydrat gewonnene Phloroglucin ist wahrscheinlich nicht identisch mit dem aus Phloridzin darstellbaren. Es zeigt andere Krystallform, schmilzt bei 200.5°, bräunt sich schon leicht bei 184° und wird durch Eisenchlorid schwierig violett gefärbt. Hr. Gautier betrachtet die Glucine als aromatische Zuckerarten und hat beobachtet, dass beim Erhitzen gewöhnlicher Glucose mit Baryt eine süsse Substanz ensteht, welche die allgemeinen Eigenschaften der Glucine besitzt.

Pinner.

Ueber Gelose von H. Morin (*Compt. rend. 90, 924—926*). Die im sog. chinesischen Moos (Agar-Agar) enthaltene Gelose Payen's, welche beim Erkalten ihrer Lösung selbst in der 500fachen Menge Wasser einen farblosen, durchsichtigen, steifen Gallert liefert, giebt beim Erhitzen mit mässig starker Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure, löst sich leicht beim Erwärmen mit saurem Wasser, ohne alsdann beim Erkalten einen Gallert zu liefern, ebenso beim Erhitzen mit Wasser unter einem Druck von 5—6 Atmosphären. Ihre Lösung dreht nach links (eine 1proc. Lösung in schwach saurem Wasser dreht in einer Röhre von 0.2 m —4° 15′). Beim Kochen mit einer 1proc. Schwefelsäure geht die Linksdrehung allmählich in Rechtsdrehung über, bis +4° 10′. Die so gewonnene, rechtsdrehende Substanz reducirt in der Hitze alkalische Kupferlösung, Sublimat und Chorgold. Die Gelose hinterlässt 3.88 pCt. Asche und enthält lufttrocken 22.85 pCt. Feuchtigkeit. Ausserdem hinterbleibt beim Lösen der Gelose eine flockige, 1.9 pCt betragende Masse. Durch Weingeist wird die Gelose gefällt, kann aber auf diesem Wege nicht rein erhalten werden, da die Fällungen aschenreicher werden. Pinner.

Analyse des Chlorophylls von Rogalski (*Compt. rend. 90, 881—882*). Es werden zwei Analysen mitgetheilt, die mit den Analysen von Gautier gut übereinstimmen: Kohlenstoff 73.2, 72.8 pCt.; Wasserstoff 10.5, 10.25 pCt.; Stickstoff 4.14, 4.14 pCt.; Asche 1.67, 1.64 pCt. Pinner.

Ueber die in den Petroleumcokes enthaltenen Produkte von L. Prunier und E. Varenne (*Compt. rend. 90, 1006—1007*). Die letzten Rückstände, welche bei der Raffination des Petroleums gewonnen werden und welche eine blendend schwarze, blasige, sehr zerbrechliche Masse bilden, geben bei der Extraction mit Schwefelkohlenstoff an diesen eine Masse ab, die nach dem Erschöpfen mit Weingeist, Aether und Eisessig in der Hitze, wobei sauerstoffhaltige Verbindungen entfernt werden, eine in Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösliche Substanz hinterlässt, welche 97.7 pCt. Kohlenstoff und 2.5 pCt. Wasserstoff enthält, also n C_7H zusammengesetzt ist. — Bei der Destillation gehen zwischen 350—400° sauerstoffhaltige, in Weingeist lösliche Verbindungen über, zwischen 450—550° sauerstofffreie, welche 97.7—98.1 pCt. Kohlenstoff enthalten und welche demnach aus Kohlenwasserstoffen der Formel n C_8H (Kohlenstoff 97.95) oder n C_9H (Kohlenstoff 98.18) bestehen. Pinner.

Notiz über einige Bestandtheile der ätherischen Oele von Origanum vulgare und Thymus Serpyllum von E. Jahns (*Arch. Pharm. XIII, 277*). Das Oel von Origanum vulgare ist blassgelb, vom Volumgewicht 0.871 und dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach links (α D = —34.4°). Es sind darin nur wenig Phenole (etwa

0.1 pCt.) enthalten. — Das Oel von Thymus Serpyllum enthält 1 pCt. Phenole, von denen ein Theil sich der alkalischen wässrigen Lösung durch Aether entziehen lässt. In diesem wurde Thymol und Carvacrol nachgewiesen. Myllus.

Ueber die Aufbewahrung von Palmellin-Lösungen von T. L. Phipson. Das Palmellin, Farbstoff der Palmella cruenta (s. diese Berichte XII, 2164) hält sich in wässriger Lösung unverändert, wenn dieselbe mit Aether gesättigt wird. Myllus.

Zur Geschichte des Chinidins und Cinchonidins und Nomenclatur dieser Chinaalkaloide durch den chinologischen Congress zu Amsterdam (13. April 1877) v. G. Kerner (*Arch. Pharm. XIII, 259*).

Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem., N. F., 21, 443*). Eine Reihe von Versuchen ergab, dass Trinkwasser, welches mit Salicylsäure in Quantitäten von 0.05 g bis 0.2 g auf 1 l beschickt, in Holzgefässen, z. B. in grossen, nicht mit Pech ausgekleideten Wasserfässern aufbewahrt wurde, nach Verlauf einiger Monate verdarb, indem die Salicylsäure durch die Holzsubstanz vollständig absorbirt wurde. Die Salicylsäure liess sich in der Holzsubstanz nicht nachweisen, scheint demnach einer Zersetzung zu unterliegen. Auch aus Wein, in dem Salicylsäure gelöst wurde, wird sie durch das Holz der Weinfässer ziemlich rasch entzogen. O. D.

Ueber das Harz aus Polisanderholz von A. Terreil und A. Wolff. (*Bull. soc. chim. 33, 435—436*). Aus Polisanderholz wird durch Extraction mit Alkohol ein Harz (bis zu 35 pCt. des Holzes) gewonnen, von schön schwarzer, bräunlich schillernder Farbe, glasigem Bruch, braunem Strich. Es riecht wie das Holz, schmilzt bei ca. 95°, besitzt die Eigenschwere 1.2662 bei 15°. Weniger als in Alkohol löst es sich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser. Mit Alkalilaugen bildet es tiefbraune, mit concentrirter Schwefelsäure dunkelblutrothe Lösungen; aus jenen wird es durch Säuren in braunen Flocken, aus diesen durch Wasser unverändert ausgefällt. Durch Salpetersäure wird es in eine krystallinische, orangegelbe Säure verwandelt; erhitzt, giebt es stechende, an Benzoësäure erinnernde Dämpfe, sodann ein ätherisches Oel und theerige Produkte. Die Analyse des Harzes, sowie seiner Blei- und Bariumverbindung, welche auf Zusatz von Salzen der genannten Metalle zur alkoholischen Lösung des Harzes entstehen, deuten auf die Formel $C_{21}H_{21}O_6$. Anscheinend sehr ähnliche Produkte liessen sich in geringerer Menge aus anderen, in der Industrie gebräuchlichen, gefärbten Hölzern gewinnen. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber die flüchtigen Phenole, deren Aetherschwefelsäuren im menschlichen Urin vorkommen, L. Brieger (*Zeitschr. phys. Chem. IV, 204—208*). Die aus dem menschlichen Harn durch Destillation mit Salzsäure gewonnenen Phenole bestehen zum grössten Theil aus Kresol, zum geringsten aus Phenol. Beide werden getrennt durch Ueberführung in die Sulfosäuren und Darstellung der Bariumsalze. Das basische kresolsulfosaure Salz ist in Wasser unlöslich, das phenolsulfosaure leicht löslich. — Die Kalischmelze der Phenole enthält nur Spuren von Salicylsäure, in überwiegender Menge Paraoxybenzoësäure. Es ist das Kresol demnach der Hauptmasse nach in der Paraverbindung vorhanden. — Neben den Phenolen wurde ein in Alkalien unlöslicher, stickstoffhaltiger Körper gefunden, welcher mit Millons Reagens sich roth, mit Salzsäure sich zuerst roth, dann blau färbt.

C. Preusse.

Ueber die Ausscheidung der Hippursäure und Benzoësäure während des Fiebers, von Th. Weyl und B. von Anrep (*Zeitschr. phys. Chem. IV, 169—189*). Bei Kaninchen, welche schon im normalen Harn neben Hippursäure Benzoësäure ausscheiden, steigert sich im Fieber die Menge der Benzoësäure unter Abnahme der Hippursäure. Ebenso verringert sich bei Hunden während des Fiebers die normal vorhandene Hippursäure. Eingegebene Benzoësäure erscheint im Fieber in grösserer Menge unverändert im Harn als in normalem Zustande.

C. Preusse.

Zur Abwehr, von M. Nencki (*Zeitschr. physiol. Chemie IV, 190 bis 192*). Betrifft die Vorstufen des Harnstoffs im Organismus.

C. Preusse.

Glycerinphosphorsäure im normalen menschlichen Harn, von Sotnitschewsky (*Zeitschr. physiol. Chem. IV, 214—216*). Wird aus einer grösseren Menge Harns die darin in Form von Phosphaten vorhandene Phosphorsäure entfernt, so lässt sich in dem eingeengten Filtrate nach dem Kochen mit Schwefelsäure eine neue Menge Phosphorsäure nachweisen. Dieselbe ist, wie aus charakteristischen Reaktionen hervorgeht, mit Glycerin gepaart.

C. Preusse

Ueber das Verhalten des Vanillins im Thierkörper, von C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chem. IV, 209—213*). Nach Versuchen am Kaninchen wird das Vanillin im Thierkörper zu Vanillinsäure oxydirt und nur Spuren desselben entgehen der Oxydation. Beide werden als Aetherschwefelsäuren ausgeschieden. Dem Vanillin selbst kommen keine toxischen Eigenschaften zu.

C. Preusse.

Ueber die Zusammensetzung des Lungengewebes bei croupöser Pneumonie, von Sotnitschewsky (*Zeitschr. physiol. Chem. IV,*

217 — 221). In frisch entzündeten Lungen wurden die festen Bestandtheile untersucht; bei 78.5 pCt. Wasser betrugen sie 21.4 pCt. und bestanden aus 20.7 pCt. organischen Stoffen und 0.7 pCt. Asche. — Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wurde das gesammte Eiweiss ausgezogen und zu 17 pCt. der Trockenmasse gefunden; von demselben lösten sich in Kalkwasser 9.7 pCt. In verdünnte Kochsalzlösung ging ausser geringen Mengen von Globulinsubstanz ein Eiweisskörper über, der bei 55° C. coagulirte und durch Steinsalz nicht gefällt wurde. Von Alkohol wurden hauptsächlich Seifen und Cholestearin aufgenommen.

C. Preusse.

Beobachtungen bei einer Untersuchung von Bataten von H. Erdmann und G. Prochazka (*Amer. chem. soc. I, 526*). Bei der Fäulniss von Batata edulis finden sich die Parasiten Acarus sacchari, Mucor mucedo und Aspergillus niger. Die chemische Untersuchung der Knollen führte zur Isolirung einer Zuckerart, die, wenngleich nicht völlig rein erhältlich, doch allem Anschein nach als Rohrzucker anzusprechen war.

Gabriel.

Analytische Chemie.

Normale Natronlösung von H. Endemann und G. Prochazka (*Amer. chem. soc. I, 525*). Verfasser benutzen die sogenannte Millon'sche Base, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht, und deren Eigenschaften in jüngster Zeit (*diese Berichte XII, 665*) genauer studirt worden sind, zur Entfernung der in gewöhnlicher Natronlauge enthaltenen Salz-, Schwefel-, Kiesel- und Kohlensäure, welche die Basis unter Bildung unlöslicher Salze auf sich fixirt.

Gabriel.

Bromwasserstoffsäure als scharfes Reagens auf Kupfer von H. Endemann und G. Prochazka (*Amer. chem. soc. I, 525*). Die Reaktion beruht darauf, dass eine (blaue) Lösung von Kupferbromid beim Verdunsten in Folge der Wasserabgabe zunächst dunkel rothbraun und schliesslich fast schwarz wird. Diese Farbenerscheinung kann stets durch Verdunsten auch innerhalb einer Lösung durch Zusatz von überschüssiger concentrirter Bromwasserstoffsäure hervorgerufen werden. Von denjenigen Metallen, deren Einfluss untersucht wurde, stört nur Eisen, wenn in grösserer Menge vorhanden, die Erscheinung.

Gabriel.

Eine neue Löthrohrprobe auf Phosphorsäure von W. A. Ross (*Chem. News 41, 187*). Auf die bekannte Thatsache, dass Boraxglas durch Wolframsäure in der Reduktionsflamme gelb, die Phosphor-

salzperle aber blau gefärbt wird, baut der Verfasser seine neue Methode des pyrologischen Nachweises der Phosphorsäure: Wenn man Phosphate in einer mit wenig Kaliumcarbonat versetzten Borsäureperle löst, hierauf wolframsaures Natron zufügt und reducirt, so soll sich die Perle blau färben. Geringe Spuren von Phosphorsäure sollen auf diese Weise gefunden werden können. Mylius.

Ueber den Eisengehalt der Mineralwässer von Rouen und Forges-les-Eaux von A. Houzeau (*Compt. rend. 90, 1001*). Die Bestimmung des Eisens wurde in der Weise ausgeführt, dass dem Wasser unmittelbar nach der Entnahme aus der Quelle eine bestimmte Menge reiner Schwefelsäure zugesetzt, dann das Wasser zur Trockene verdampft und der Ueberschuss der Schwefelsäure verjagt, der häufig kohlige Salzrückstand in reiner Salzsäure aufgenommen und das durch Zink in die Oxydulverbindung übergeführte Eisen mit Chamäleonlösung titrirt wurde.

In einem Liter waren enthalten:

1) Quelle aus dem Garten Martainville Rouen			
entnommen 12. Dec. 1872	0.294 g	Rückstand	20 mg Eisen
31. Mai 1876	0.200 g	-	24 mg -
2) Frühere königl. Quelle de la Maréquerie			
entnommen 6. März 1876	0.245 g	Rückstand	15.6 mg Eisen
31. Mai 1876	0.250 g	-	13.6 mg -
28. Mai 1879	—	-	11.6 mg -
3) Quelle Marin le Pigny			
entnommen 31. Mai 1876	0.250 g	Rückstand	7.7 mg Eisen
4) Quelle von Deville-les-Rouen			
entnommen 25. Aug. 1875	0.530 g	Rückstand	4.8 mg Eisen
25. Febr. 1876	—	-	4.8 mg -
6. Juli 1876	—	-	7.8 mg -
5) Quellen von Forges-les-Eaux, entnommen 20. Juni 1876			
La Reinette	0.120 g	Rückstand	3.2 mg Eisen
La Royale	0.100 g	-	7.3 mg -
La Cardinale	0.390 g	-	43.8 mg -

Pinner.

Ueber die gravivolumetrische Bestimmung des Schwefels in Pyrit von A. Houzeau (*Compt. rend. 90, 870—872*). Verfasser plädirt für die Genauigkeit seiner Methode, den Schwefel im Pyrit zu bestimmen (*vgl. diese Berichte XII, 336*). Er schmelzt 1 g Pyrit mit 4 g Salpeter und 3 g Soda im Platintiegel, nimmt die Masse in heissem Wasser auf, säuert das Filtrat mit etwas Essigsäure an und titrirt mit seiner Chlorbariumlösung, von welcher jeder Tropfen bei 15° 0,05 g entspricht. Pinner.

Ueber das Vorkommen des Schwefels in den Steinkohlen von W. Wallace (*Chem. News 41, 201*). Aus der Vergleichung des Schwefelgehaltes gewisser eisenarmer Kohlen mit ihrem Gehalte an Eisen ergiebt sich, dass die Annahme, der Schwefel sei in den Steinkohlen hauptsächlich als Schwefelkies enthalten, nicht richtig ist. Es kommen Kohlen vor mit einem Gesammtgehalte von 0.91 pCt. Schwefel, von welchem dem vorhandenen Eisen nach nur 0.11 pCt. sich im Zustand von Eisenkies befinden können. Mylius.

Ueber Harnstoffbestimmung vermittelst Natriumhypobromit von C. Méhu (*Bull. soc. chim. 33, 410—415*). Verfasser findet im Gegensatz zu Fauconnier (*diese Berichte XIII, 1038*), dass durch Rohrzuckerzusatz der bei Einwirkung von Natriumhythobromit auf Harnstoff entwickelte Stickstoff vermehrt wird, und dass, um die theoretische Stickstoffmenge zu erhalten, ein so bedeutender Ueberschuss von Rohrzucker, wie ihn Jay (Diese Berichte XIII, 1039) vorgeschlagen hatte, gar nicht nöthig ist. Ausserdem ist zu bemerken, dass aus stark verdünnten und abgekühlten Lösungen von Natriumhypobromit und von Harnstoff noch weniger Stickstoff freigemacht wird als aus concentrirten warmen Flüssigkeiten; bei letzteren bleibt die entwickelte Stickstoffmenge um ca 8 pCt. hinter der theoretischen zurück. Arbeitet man mit zuckerfreiem (nicht diabetischem) Harn, so ist der Verlust an Stickstoff nicht 8 pCt. wie bei reiner Harnstofflösung, sondern geringer; dies Plus an Stickstoff ist aber nicht, wie es geschehen, den andren stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns (Kreatinin, Harnsäure etc.) zuzuschreiben, weil selbige einerseits in sehr geringer Menge vorhanden sind, andrerseits nur einen Theil ihres Stickstoffs durch Behandlung mit Natriumhypochlorit fahren lassen, sondern die stickstofffreien, sog. Extractivstoffe des Harns bedingen, dem Zucker ähnlich, die vollkommenere Entwicklung des Stickstoffs aus dem Harnstoff. — Natriumhypobromitlösung ist besonders, wenn frisch bereitet, mit freiem Sauerstoff gesättigt, den sie beim Schütteln entweichen lässt; beim Verweilen in einer Glocke über Quecksilber entwickelt sie ebenfalls Sauerstoff, und greift die Sperrflüssigkeit unter Bildung von Quecksilberoxyd an. Diese freiwillige Zersetzung des Natriumhypochlorits lässt sich durch Zusatz von Zuckerlösung aufheben: während z. B. 60ccm einer Lösung jenes Salzes in 24 Stunden 30ccm Sauerstoff entwickelten, entwich aus einer anderen eben so grossen Probe nach Zusatz von 20ccm Syrupus simplex nur $\frac{1}{20}$ccm Gas. Entgegengesetzt dem Zucker scheinen einige Salze den Zerfall des Hypobromits zu beschleunigen. Zuckerfreier Harn entwickelt mit Natriumhypobromit jedenfalls weniger Stickstoff als zuckerhaltiger; stets genügt, um gute Zahlen bei Harnstoffbestimmungen im Urin zu erhalten, der Zusatz einer Rohrzuckermenge, die 10 mal so gross ist als diejenige des vorhandenen Harnstoffs. Gabriel.

Praktische Werthbestimmung der Zuckersorten des Handels von Henry A. Mott (*Amer. chem. soc. I, 514*). Um eine gute Durchschnittsprobe aus einer grösseren Zuckerladung zu erhalten, sollen bei der Werthbestimmung in Betracht gezogen werden: die Anzahl der Fässer, aus denen die Probe gezogen wurde, die Marke sowie Färbung des Zuckers, die Beobachtung ob viel Gummi zugegen, die Höhe des Bodensatzes in den Fässern, (er ist um 2—10 pCt. geringwerthiger an Zucker als die darüberstehenden Schichten), der Zustand der Ladung, — wenn sie durch Wasser geschädigt, lässt sich kaum eine Durchschnittsprobe ziehen — endlich der Procentgehalt an Zucker, an Verunreinigungen, an Trockensubstanz sowie der Procentgehalt an Zucker in der Trockensubstanz. Wie aus der Anzahl aller dieser Beobachtungen das Facit zu ziehen ist, wird kurz besprochen und an Beispielen erläutert. Gabriel.

Die Absorption von Zucker durch Knochenkohle von Henry A. Mott (*Amer. chem. soc. I, 509*). Durch Behandlung mit 10g Knochenkohle wird eine Lösung reinen Zuckers (24.048g auf 100ccm) um 0.30—0.35 pCt. ihres Gehaltes geschwächt. Unreiner resp. Rohzucker verliert unter den nämlichen Bedingungen 0.10—0.66 pCt. (Polarisationsprobe) resp. 0.30—0.35 pCt. (Inversionsprobe). Die Absorbirfähigkeit verschiedener, völlig trockner Knochenkohlensorten ist verschieden, doch entziehen 10g derselben einer Zuckerlösung obiger Concentration im Maximum 0.70 pCt Zucker. Da 2g Knochenkohle zur völligen Entfärbung einer mit Bleiessig theilweis geklärten und entfärbten Zuckerlösung ausreichen, so ist der durch die Kohle bedingte Verlust irrevalent. Gabriel.

Ueber eine eigenthümliche, beim Erhitzen von Wein entstandene Explosion und über eine neue Methode der Alkoholbestimmung von V. Wartha (*Compt. rend. 90, 1008*). In Folge einer Explosion bei der Destillation von Wein hat Hr. Wartha die Entzündungstemperatur der über erwärmtem verdünnten Weingeist befindlichen Luft nach der Methode von V. Meyer bestimmt und gefunden:

bei	8 pCt.	Weingeist	55°	bei	11 pCt.	Weingeist	50°
-	9 -	-	53°	-	12 -	-	48°
-	10 -	-	51°	-	15 -	-	43°.

Hr. Wartha hat jetzt einen Apparat construirt, bei welchem er die Entzündung mit grosser Präcision mittelst des elektrischen Funkens bewirken kann und hofft darauf eine Methode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes einer Flüssigkeit begründen zu können. Pinner.

287. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Georg Borsche in Leopoldshall. Apparat zur continuirlichen Darstellung von Brom. (D. P. 9353 v. 18. Juli 1879.) Der Apparat besteht aus einem aus Sandstein, Thon oder einem anderen unangreifbaren Material gebildeten, mit Coksstücken, Thonscherben, Thonkugeln u. s. w. gefülltem Gefäss, in welchem die bromhaltigen Flüssigkeiten von oben her einem Dampfstrom und einem Chlorstrom zur Austreibung des Broms entgegengeleitet werden. Man kann die Bromlauge auch in dem nicht ausgefüllten Gefäss als Regen frei herabfallen oder über Terrassen fliessen lassen.

Louis Thiercelin in Paris. Gewinnung von Jod u. s. w. aus Seepflanzen. (Engl. P. 2539 v. 25. Juni 1879.) Die zerkleinerten und zerquetschten Seepflanzen werden mit Hülfe von Hefe der Gährung unterworfen, Alkohol wird abdestillirt und der rückständige Saft abgedampft und gelinde calcinirt, wobei der Rückstand als Brennmaterial diente. Aus letzterm werden Jod, Brom und Kalisalze in bekannter Weise gewonnen.

Alfred Nobel in Paris. Reinigung von Gusseisen. (Engl. P. 2314 v. 11. Juni 1879.) Um das Eisen von Schwefel und Phosphor zu befreien, will Erfinder möglichst hoch erhitztes Wasserstoffgas durch das geschmolzene Metall pressen. Nachträglich führt derselbe auch überhitzten Wasserdampf an, dessen Sauerstoff nur den Kohlenstoff des Gusseisens in Beschlag nehmen soll.

Graf Charles de Montblanc und Lucien Gaulard in Paris. Entfernung der Metalloide aus Eisenerzen und Gusseisen. (Engl. P. 2383 v. 16. Juni 1879.) Hier wird ebenfalls in das geschmolzene Eisen überhitzter Wasserdampf injicirt, dessen Wasserstoff Schwefel und Phosphor entfernen soll.

Alfred Nobel in Paris. Explosivstoffe. (Engl. P. 2399 v. 17. Juni 1879.) Während Cylinder aus Schiesspulver rasch explodiren, hat comprimirtes Mehlpulver, da es wie eine Rackete abbrennt, für Sprengzwecke bisher nicht verwendet werden können. Wenn es aber rasch explodirt, so bildet es wegen seiner grossen Dichtigkeit und stark concentrirter Sprengkraft ein sehr mächtiges Sprengmittel. Diese Explosion lässt sich durch besondere Zünder herbeiführen. So wird der gewünschte Effect durch etwa 3 bis 10 g innerhalb der Pulvercharge befindlichen Dynamit herbeigeführt. Als Zünder, die einen Schlag ertragen können, empfiehlt der Erfinder indess vor allem pikrinsaure Salze, z. B. 40 Th. zweibasisches Bariumpikrat oder dreibasisches Bleipikrat werden mit 3 Th. Wasser befeuchtet und mit 60 Th. Mehlpulver gemischt. Diese Masse wird in kleine Cylinder von etwa 6 g Gewicht gebracht, welche als Zünder in ein ausgespartes Loch in die aus Mehlpulver gebildeten Cylinder gesetzt werden.

Henry Francis Howell in Sarnia, Ontaria, Canada. Reinigung rohen Petroleums. (Engl. P. 2410 v. 18. Juni 1879.) Der Erfinder behandelt das Petroleum mit Chlor. Aus der unklar abgefassten Patentschrift scheint hervorzugehen, dass der Erfinder nicht nur Verunreinigungen wie Schwefel und Phosphor, beseitigen, sondern auch Substitutionen in den Kohlenwasserstoffen ausführen will.

Jean Cazet, Jules Lafaure, Charles Jossier und Albert Mathey in Paris. Verfahren, um Petroleum und andere Mineralöle, sowie Melasse mittelst Lichenin zu verdicken. (D. P. 9984 v. 7. November 1879.) Die Erfinder laugen Moose, welche neben Pectinstoffen Lichenin enthalten, z. B. japanisches Moos, mit heissem Wasser aus und mischen die erhaltene Lauge innig mit dem Petroleum. Die dick bis fest gewordene Masse ist leicht transportabel. Durch Zusatz von Alkali und Filtriren oder durch Pressen erhält man das Petroleum wieder in flüssigem Zustand.

John Thomson King in Liverpool. Künstliches Brennmaterial. (Engl. P. 2521 v. 24. Juni 1879.) Torf wird gemischt mit Kohlentheer, Pech, Asphalt, Kalkstein, Kochsalz und Borax in verschiedenen Verhältnissen je nach den Zwecken.

Howart Trotman in London. Behandlung von Schiessbaumwolle. (Engl. P. 2536 v. 24. Juni 1879.) Um die Explosibilität der Schiessbaumwolle zu verringern, mischt der Erfinder derselben „Silicate cotton“ (Asbest?) zu.

Ernest Farrington in Paris. Behandlung von Asphalt zur Pflasterung. (Engl. P. 2560 v. 26. Juni 1879.) Der Asphalt soll nicht durch Hitze erweicht werden, sondern in gepulvertem Zustande durch Imprägnirung von Schwefelkohlenstoff, Naphta, Benzin u. a. eine theilweise Lösung erleiden.

Ludwig Heyer in Berlin. Verfahren zur Wiedergewinnung des Gummis aus gebrauchtem vulcanisirten Gummi. (D. P. 9910 v. Sept. 1879.) Der gebrauchte Kautschuk kommt in ein aus drei Abtheilungen bestehendes Gefäss. In der untersten siedet Wasser, dessen Dämpfe auf den in der mittleren befindlichen Kautschuk wirken, während von der oberen Abtheilung aus durch Feuerung noch mehr Wärme zugeführt wird. Der Schwefel des vulcanisirten Kautschuks destillirt dadurch ab, der Kautschuk schmilzt, fliesst in die unterste Abtheilung, wobei sich die mineralischen Zusätze auf Sieben ablagern. Die flüssige Kautschukmasse kann zu vollständiger Reinigung noch abgepresst werden.

Abraham Zwillinger in Wien. Neuerungen an Apparaten zur Leimgewinnung. (D. P. 9618, v. 19. April 1879.) Der Apparat zur Erzeugung von Gallerte besteht aus zwei Dämpfern, einem Dampfcylinder und einem Luftcompressor. Die Einrichtung ist so ge-

troffen, dass in keinem Stadium der Fabrikation directer Dampf mit der Gallerte in Berührung kommen kann, sondern es wird in die mit heissem Wasser bedeckte Knochenmasse comprimirte Luft getrieben. Ausbeute und Qualität des Leimes sollen dadurch verbessert werden.

Sidney Gilchrist Thomas. Phosphate. (Engl. P. 2414, v. 18. Juni 1879.) Die bei dem Thomas'schen Entphosphorungeverfahren entfallenden Schlacken werden nach gehöriger Zerkleinerung mit Salzsäure behandelt. Die filtrirte Lösung wird verdampft. Der Rückstand wird bei niedriger Temperatur calcinirt um die noch anhaftende Salzsäure auszutreiben, aber ohne Eisen- und Manganchlorid zu zersetzen. Durch Wasser wird dann Chlorcalcium, Eisen- und Manganchlorid ausgewaschen; der Rückstand bildet ein concentrirtes basisches Phosphat.

Thom. Foster Wilkins in London. Conservirung von Nahrungsstoffen. (Engl. P. 2512, v. 23. Juni 1879.) Der Erfinder wendet folgende Chemikalien zur Conservirung — namentlich von Butter — an: Salicin, Methylal, Chloral, Milchsäure, Salicylsäure, Metaphosphorsäure, Natriummetaphosphat, Borax und ameisensaures Natrium. Beansprucht wird die Anwendung von Metaphosphorsäure.

Thom. Henry Gray in Clapham. Fabrikation von Firniss. (Engl. P. 2518, v. 23. Juni 1879.) Es wird ein Apparat beschrieben, mittest dessen Leinöl der Wirkung eines Stromes erhitzter Luft ausgesetzt wird.

R. Gottheil in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Eupittonsäure aus Holztheer. (D. P. 9328, vom 12. October 1878.) Dieser durch die Untersuchungen von Reichenbach, Liebermann und besonders A. W. Hofmann (s. Jahrg. 1879, Seite 1371) den Lesern bekannt gewordene Farbstoff wird von Hrn. Grätzel in Hannover technisch dargestellt. Der Theil des Holztheeröls, welcher schwerer ist als Wasser, wird nach mehrmaliger Destillation mit etwa 25 pCt. Alkali erwärmt. Nachdem die indifferenten Oele abgeschieden sind, wird die heisse alkalische Lösung mit 25 pCt. Kochsalz versetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich die Dimethyläther der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure als krystallinische Masse ab. Dieselbe wird mit etwa dem fünffachen Volumen einer 20procentigen Sodalösung angerührt. Nachdem die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt ist, wird ein Strom Luft so lange hindurch geblasen, bis dieselbe ganz blau geworden ist. Die wässerige Lösung des eupittonsauren Kaliums, welches sich dadurch gebildet hat, wird heiss abfiltrirt und die Säure wird aus derselben durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Durch wiederholtes Umwandeln der Säure in das kalt schwer lösliche Natriumsalz, Waschen desselben mit Kochsalzlösung und Wiederausfällen wird jene rein dargestellt.

H. Knobel in Leipzig. Extractionsapparat für ununterbrochenen Betrieb. (D. P. 9700 v. 13. August 1879.) Der Apparat ist so eingerichtet, dass die extrahirende Flüssigkeit durch Destillation aus einem besondern Gefäss nach den abwechselnd thätigen Extractionsgefässen übertritt, und aus diesen wieder nach dem Destillationsgefäss zurückfliesst. Letzteres steht ferner mit Verdampfungspfannen in Verbindung, derart, dass die Operationen des Extrahirens und Concentrirens ununterbrochen vor sich gehen können.

Hermann Rohrbeck in Berlin. Dampftrockenschrank, welcher von einem beständigen, trocknen, kohlensäurefreien Luftstrom durchzogen wird. (D. P. 9841 v. 4. Novbr. 1879.) Das Luftbad ist doppelwandig. Die Luft tritt zunächst zwischen die Wandungen der Thür, wo sie ihre Feuchtigkeit an Chlorcalcium abgiebt. Dann tritt sie durch einen Rohrstutzen in ein auf dem Boden des Trockenschrankes liegendes Schlangenrohr, wo sie erwärmt wird, und aus welchem sie in den Trockenraum gelangt. Durch die Zwischenräume zwischen den Wänden des Kastens, wird Dampf geleitet. Der Apparat ist mit Sicherheitsventil und Thermometer versehen.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Juni 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Berichtigungen:

Jahrgang XIII, No. 5, S. 499, Z. 18 v. o. lies: „+ 86380“ statt „— 86380“.
- - - - - - - 19 v. o. lies: „+ 7755“ statt „— 7755“.
- - - 6, - 727, - 15 v. u. lies: „$12CO_3$“ statt „CO_3“.
- - - - - 729, - 8 v. o. lies: „Sulfide“ statt „Sulfate“.
- - - - - - - 18 v. o. lies: „Kaliumjodid“ statt „Natriumnitrat“.
- - - 9, - 1006, - 7 v. u. lies: „Methylalkohol in dem Verhältniss von 50 g zu 33 ccm“
statt: „Methylalkohol in dem Verhältniss von 50 g zu 30 ccm“.

Sitzung vom 14. Juni 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende giebt der Freude Ausdruck, die Sitzung durch Mittheilung eines von vielen Fachgenossen unterzeichneten Schriftstückes eröffnen zu können, dessen Inhalt, er zweifle nicht daran, in den weitesten Kreisen einen lebhaften Wiederhall finden werde:

Am 31. Juli d. J. vollendet

Friedrich Wöhler

sein achtzigstes Lebensjahr.

Beim Nahen dieses Tages war in einigen Freunden und Schülern des grossen Forschers der Wunsch erwacht, ihrer Verehrung und Dankbarkeit durch Ueberreichung einer Gedächtnissmedaille Ausdruck zu leihen. Man hatte zunächst beschlossen, von jedwedem öffentlichen Aufrufe abzusehen und nur in engerem Kreise von dem Vorhaben Kunde zu geben. Allein auch in dieser Begrenzung ist die Theilnahme eine so vielseitige geworden, dass sich diejenigen, von welchen der Vorschlag ausgegangen war, schon nach kurzer Frist veranlasst sahen, alsbald noch an ein anderes Angebinde zu denken. Eine naturgemässe Erweiterung des ursprünglichen Planes schien die Ausführung von Wöhlers lebensgrossem Reliefportrait in Marmor, welches alsdann nur geeignet verkleinert zu werden brauchte, um für die Gedächtnissmedaille verwerthbar zu sein. Der Bildhauer Professor Lürssen hat sich bereits der Lösung dieser Doppelaufgabe mit eben so grosser Hingebung als erfreulichem Erfolge gewidmet.

Gleichzeitig ist aber auch die Feier des 31. Juli durch das allgemeine Interesse, welches der erweiterte Plan gefunden hat, dem beschränkten Kreise, in welchem der Gedanke zunächst aufgetaucht war, entrückt, und die Unterzeichneten beeilen sich daher, alle Freunde,

Schüler und Fachgenossen des edlen Meisters zur Betheiligung an der in Aussicht genommenen Ehrenbezeugung ergebenst einzuladen.

L. v. Babo. Freiburg i. B.	Ad. Baeyer. München.	L. v. Barth. Wien.	
E. Baumann. Berlin.	F. Beilstein. St. Petersburg.	R. Biedermann. Berlin.	K. Birnbaum. Karlsruhe.
C. Bödeker. Göttingen.	Heinr. Buff. Crefeld.	R. Bunsen. Heidelberg.	C. Engler. Karlsruhe.
E. Erlenmeyer. München.	H. v. Fehling. Stuttgart.	R. Fittig. Strassburg.	R. Fresenius. Wiesbaden.
A. Geuther. Jena.	C. Graebe. Genf.	W. Heintz. Halle.	W. Henneberg. Göttingen.
A. W. Hofmann. Berlin.	P. W. Hofmann. Ludwigshafen.	F. Hoppe-Seyler. Strassburg.	H. Hübner. Göttingen.
O. Jacobsen. Rostock.	A. Kekulé. Bonn.	F. Knapp. Braunschweig.	W. Knop. Leipzig.
H. Kolbe. Leipzig.	H. Kopp. Heidelberg.	K. Kraut. Hannover.	A. Ladenburg. Kiel.
H. Landolt. Berlin.	A. Lieben. Wien.	C. Liebermann. Berlin.	G. v. Liebig. München.
H. Limpricht. Greifswald.	C. Löwig. Breslau.	W. Lossen. Königsberg.	C. A. Martius. Berlin.
V. Merz. Zürich.	Loth. Meyer. Tübingen.	Victor Meyer. Zürich.	A. Michaelis. Karlsruhe.
Hugo Müller. London.	R. Otto. Braunschweig.	L. v. Pebal. Gratz.	M. v. Pettenkofer. München.
Th. Poleck. Breslau.	C. Rammelsberg. Berlin.	V. v. Richter. Breslau.	C. Scheibler. Berlin.
C. Schmidt. Dorpat.	R. Schmitt. Dresden.	H. Schwarz. Gratz.	F. Tiemann. Berlin.
B. Tollens. Göttingen.	J. Volhard. Erlangen.	O. Wallach. Bonn.	W. Weith. Zürich.
H. Wichelhaus. Berlin.	H. Will. Giessen.	J. Wislicenus. Würzburg.	Th. Zinke. Marburg.

Für diejenigen, welche ein Exemplar der Medaille in Bronze zu erhalten wünschen, ist die Subscription zu 20 ℳ = 25 *F.* festgesetzt. Beitrittserklärungen beliebe man an Herrn Georg Buff, 31 Georgenstrasse, Berlin, zu richten.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ferd. Rohling, Münster i. W.;

Alfred Einhorn,
Albert Hölzer,
Karl Grimm,
Theodor Lehrfeld,
Hugo Goebel,
Louis Schwab, } Tübingen;
Alexander Zagoumenny,
Alexander Krakau,
Johann Bogomolez, } St. Petersburg;
Frederick Woodland Toms, London;
Paul Georgievits, Deutsch Polanka (Ungarn);
Louis Musculus, Freiburg in Baden;
Rudolf Meyer, Berlin;
M. Balsohn, Paris;
Albert Blank, Elberfeld;
A. Chase Palmer, Baltimore;
Otto Hehner, London;
Frank V. Pool,
Charles E. Colby, } New Yersey;
Gustav Koelle, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Fleitmann, Iserlohn (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);

Karl Buch, Chemiker, Univers.-Apotheke,
Albert Weller, Assist. a. Chem. Univers.-Laborat. } (durch A. Bernthsen und W. Zorn);

Dr. G. Deumelandt, Stettin, Kronprinzenstrasse 1 (durch E. Baumann und C. Preusse);

Dr. Alexander Martinoff, Blumenstrasse 39, II, r., München (durch C. Böttinger und H. Wichelhaus);

Y. B. Drewsen, München, Laborat. der Akadem. d. Wissenschaften (durch dieselben);

N. Wolf, Genf, Univers.-Laborat. (durch C. Graebe und P. Tönnies;

Aug. Weinberg,
Leo Hoffmann, } München, Chem. Laborat. der techn. Hochschule (durch E. Erlenmeyer und J. v. Hörmann);

Carl Schoeller, p. Adr.: Heinr. Aug. Schoeller, Düren in Rheinpreussen (durch C. Schoeller und R. Lussy);

Dr. H. Kemperdick, Assistent,
K. Elbs,
L. Stüsser,
A. Becker,
M. Albersheim,
Ch. Bottler,
} stud. chem., } Freiburg i./B., Chem. Univers.-Laborat. (durch A. Claus u. H. Wichelhaus;

Dr. J. Munier, Keurmeister, Amsterdam, Kanier No. 52, Stadthuis (durch L. Schwab und J. Romeny);

Oscar Schulz, stud. chem., Berlin, Bauhofstrasse 2, part. r. (durch F. Tiemann und P. Koppe);

Dr. H. Meyer, Assistent am pharmakolog. Institut, Strassburg i./E. (durch E. Harnack und E. Baumann);

Richard Röschlau, p. Adr.: C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim (durch E. Kachel und E. Baumann);

Dr. Ernst Zickendrath, Moscau, Butirki, Haus Buis (durch C. Glaser und G. Krämer);

Dr. C. Virchow, Berlin (durch F. v. Dechend und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales of 1879 Vol. XII. Sydney 1879. (Von der betr. Gesellschaft.)

Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. IV Jahrg., 5. Heft. (Vom Herausg.)

Fischer, Ferd. Die chemische Technologie der Brennstoffe. (Des Handbuchs der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum. Band I, 8. Gruppe.) Lieferung I. Braunschweig 1880. (V.)

Böckmann, Fr. Das Celluloid. (Chemisch-technische Bibliothek, Band LXX.) Wien, Pest, Leipzig 1880. (V.)

Bunsen, R. Flammenreactionen. Heidelberg 1880. (Von Herrn Köster.)

Pliny Earle Chase. Astronomical approximations. IV. Nodal Estimation of the velocity of light. V. Cometary Paraboloids. VI. Cosmical determination of Joule's equivalent. Sep. Abdr. (V.)

Güssefeld, Otto. I. Ueber Monobenzoylparaamidophenol und über ein Paraamidonitrophenol. II. Ueber Bromphenylbenzoate. Inaug. Diss. Göttingen 1880. (V.)

Valentiner, Friedr. Ueber Nitro- und Amidoverbindungen der Halogenderivate des α-Cymols nebst einem Anhange über Chacha-Cuma. Inaug.-Diss. Erlangen 1879. (V.)

Sauer, Ewald. Ueber das α- und β-Dioxybenzophenon. Inaug. Diss. Tübingen 1879. (V.)

Körner, Hugo. Ueber Storesin, einen Gemengtheil des flüssigen Storax und einige Derivate desselben. Stuttgart 1880. (V.)

Oudemans, A. C. Recherches sur la Conquinamine. Sep. Abdr. (V.)

Vom American Institute of mining engineers:

Proceedings of the annual meeting held in New York, February 1880.

Wurtz, H. Fuel-gas, and the strong water-gas system.

Mell, P. H. jr. The Clainburne group and its remarkable fossils.

Holley, A. L. Notes on the Siemens direct process.

Hamilton Merrits, Wm. The North Staffordshire coal and iron district.

Loiseau, E. F. The successful manufacture of pressed fuel as Port Richmond, Philadelphia, Pa.

Hartman, J. M. Notes on the blast furnace.
Church, John A. The heat of the Comstock Lode.
Kennedy, Julian. Blast-furnace working.
Roberts, Percival jr. The puddling process, past and present.
Boyd, C. R. The mineral resources of Southwestern Virginia.
Richards, Robert H. Notes on battery and copper-plate amalgamation.

Der Vorsitzende legte einige von Herrn Carl Günther mit grosser Präcision ausgeführte Photographien mikroskopischer Präparate vor, namentlich Pleurosigma angulatum (W. Smith) in 2000- und 5900facher Vergrösserung.

Der Mechaniker, Hr. C. Stückrath, erläutert eine von ihm für das k. Normal-Aichungs-Amt gefertigte Präcisionswage, welche dazu bestimmt ist, Wägungen im luftleeren Raume auszuführen.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

288. W. Kelbe: Ueber ein im leichten Harzöl vorkommendes neues Cymol.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 3. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Wochen habe ich berichtet, dass man mit Natronlauge aus dem rohen Harzöl grosse Mengen unzersetzt gebliebenen Colophoniums auswaschen kann und dass sich aus der gebildeten Harzseife sehr reine Abiëtinsäure gewinnen lässt. Zugleich hatte ich nachgewiesen, dass das gewaschene Harzöl nur aus Kohlenwasserstoffen besteht.

Wenn man in gleicher Weise das leichte Harzöl mit Natronlauge behandelt, so zeigt sich, dass auch hier merkbare Mengen desselben in die Natronlauge übergehen und dass auch hier der unangenehme Theergeruch verschwindet und einem angenehmen aromatischen Platz macht.

Beim Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, welches auffallend den Geruch der Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, und zwar der höheren Glieder derselben zeigt, und, wie sich durch vorläufige Untersuchung herausstellte, auch in der That ein Gemisch einer ganzen Anzahl dieser Säuren ist. Isobuttersäure und eine Capronsäure habe ich bereits ziemlich rein in grossen Mengen daraus isolirt. Voraussichtlich sind auch noch Valeriansäure, Oenanthylsäure und noch höhere Glieder dieser Reihe vorhanden.

Das mit Natronlauge gewaschene, leichte Harzöl besteht vermuthlich, grade wie das schwere, nur aus Kohlenwasserstoffen. Das Vorhandensein der erwähnten Säuren macht es erklärlich, dass bei früheren Untersuchungen das Harzöl immer für sauerstoffhaltig befunden wurde. Ueber die Säuren des Harzöls hoffe ich in nächster Zeit ausführlicher berichten zu können.

Das gewaschene leichte Harzöl lässt sich durch fraktionirte Destillation in eine Anzahl Fraktionen zerlegen, die verhältnissmässig constant sieden.

Eine davon, von 170—178° C. siedend, habe ich zunächst zur näheren Untersuchung herausgenommen, weil mich dieselbe vorläufig am meisten interessirte. Sie hatte einen dem gewöhnlichen (von Kahlbaum bezogenen) Cymol durchaus ähnlichen Geruch. Ich vermuthete deswegen, dass Cymol in ihr vorhanden sei und habe diese Vermuthung vollständig bestätigt gefunden.

Bei 100° C. mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, löste sie sich mit Ausnahme eines geringen Theils in derselben auf. Die von dem ungelöst gebliebenen Theil getrennte Lösung wurde zunächst mit nur wenig Wasser verdünnt. Sie theilt sich dadurch in zwei Schichten, deren untere verdünnte Schwefelsäure und die obere eine concentrirte Lösung der gebildeten Sulfosäuren ist. Die letztere wurde mit viel Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Bariumcarbonat neutralisirt. Schon aus der noch heissen, filtrirten Lösung krystallisirte eine Menge schöner, glänzender Blättchen aus, die nach dem Trocknen eine perlmutterglänzende, blättrige Masse darstellten. Die Blättchen lösen sich äusserst schwer in kaltem Wasser, schwer noch in kochendem, unlöslich sind sie anscheinend in Alkohol. Durch Elementaranalyse und Bariumbestimmung wurden sie als

α-cymolsulfosaures Barium, mit einem Molekül Wasser krystallisirend erkannt.

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$
	a.	b.	
C	41.16	41.21 pCt.	41.30 pCt.
H	4.90	4.90 -	4.80 -
Ba	23.61	23.59 -	23.58 -

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak habe ich aus diesem α-cymolsulfosaurem Barium [1]) das entsprechende

α-Cymolsulfamid erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen, die bei 73° C. schmelzen.

---

[1]) Nach dem Beispiel von Ad. Claus nenne auch ich die der schwerlöslichen Bariumverbindung zu Grunde liegende Sulfosäure die α-Sulfosäure, und die der leichtlöslichen die β-Sulfosäure.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	6.47 pCt.	6.54 pOt.

Beim Eindampfen der von dem schwer löslichen *α*-cymolsulfosauren Barium abfiltrirten Lösung erhält man ein zweites, sehr leicht lösliches

β-cymolsulfosaures Barium, und zwar als undeutlich krystallinische Masse, die sich auch in absolutem Alkohol leicht löst. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich nach theilweisem Abdestilliren des Alkohols das *β*-cymolsulfosaure Barium als ein weisses, krystallinisches Pulver ab, das sich äusserst leicht (etwa in gleichen Gewichtstheilen) Wasser löst, und aus dieser Lösung in kleinen, undeutlichen Blättchen krystallisirt. In der Löslichkeit des *β* cymolsulfosauren Bariums in Alkohol hat man ein bequemes Mittel, die beiden entstandenen Sulfosäuren von einander zu trennen. Das aus diesem Bariumsalz dargestellte entsprechende

β-Cymolsulfamid wird bei 106° C. durchscheinend und ist bei 108° C. vollständig geschmolzen. Es krystallisirt aus Wasser in grossen, dem Naphtalin ähnlichen, weichen, biegsamen, permutterglänzenden Blättern.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	6.392 pCt.	6.54 pCt.

Das aus dem *α*-cymolsulfosaurem Barium durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° C. erhaltene, neue

Cymol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, dem des gewöhnlichen Cymols ähnlichen Geruch, welche bei 173—175° C. siedet.

Durch Oxydation des neuen Cymols mit Kaliumpermanganat habe ich eine Säure erhalten, die bei 210° C. noch nicht geschmolzen war, sondern erst bei vorsichtigem Erhitzen über der Flamme schmolz, also wohl als Isophtalsäure angesehen werden muss. Doch will ich, da mir nur sehr geringe Mengen dieser Säure zu Gebote standen, diese Frage noch nicht als endgültig entschieden ansehen.

In der Ueberschrift dieser Mittheilung habe ich das von mir im leichten Harzöl aufgefundene Cymol ein „neues“ genannt. Und ich glaube, dazu einiges Recht zu haben.

Dass es mit den beiden von Jacobsen dargestellten Parapropyltoluolen nicht identisch ist, unterliegt wohl kaum einem Zweifel, darauf deuten schon die verschiedenen Schmelzpunkte der Sulfamide hin.

Die von Jacobsen aus den schwerlöslichen Bariumsalzen dargestellten schmelzen, das Eine bei 112° C., das Andere bei 97—98° C., während das von mir aus dem *α*-cymolsulfosauren Barium erhaltene schon bei 73° C. schmilzt.

Es können hier nur die beiden von Claus vor Kurzem dargestellten Cymole in Frage kommen, und von diesen ist das Orthocymol wieder ausgeschlossen, durch die Oxydation meines Cymols zu Isophtalsäure.

Es würde also nur noch das Metacymol übrig bleiben, mit dem meines allerdings einige Aehnlichkeit hat.

Allein es unterscheidet sich auch von diesem wieder durch die Krystallform seines β-cymolsulfosauren Bariums und dessen bedeutend grösserer Löslichkeit in Wasser.

Ausserdem berichtet Claus, dass Phosphorpentachlorid nur äusserst schwierig auf die metacymolsulfosauren Salze einwirke. Auf die sich von meinem Cymol herleitenden, sulfosauren Salze dagegen wirkt Phosphorpentachlorid mit grosser Leichtigkeit ein, auf das β-sulfosaure Barium sogar unter starker Erhitzung.

Es bleibt demnach Nichts übrig, als das Cymol des Harzöls vorläufig als Metaisopropyltoluol aufzufassen.

Sicherheit für diese Auffassung muss allerdings erst noch die ausführliche Untersuchung sowohl der von Claus dargestellten, als auch des Cymols des Harzöls selbst ergeben.

Die vorliegende Mittheilung hatte nur den Zweck, mir dieses Untersuchungsfeld, d. h. die Untersuchung der Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, in denen ich ausser dem Cymol und dem früher schon von Walter und Pelletier nachgewiesenen Cumol, noch andere Homologe des Benzols vermuthe, zu sichern. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt grössere Mengen (etwa 2 Centner) des leichten Harzöls zu verarbeiten, aus denen ich genügendes Material zu einer eingehenderen Untersuchung zu gewinnen hoffe.

Karlsruhe, Mai 1880.

289. Georg Salomon: Ueber die Entstehung von Hypoxanthin aus Eiweisskörpern.

(Eingegangen am 5. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angaben über Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss, welche ich vor einiger Zeit, zum Theil in Gemeinschaft mit H. Krause, in diesen Berichten veröffentlicht habe[1]), sind durch R. H. Chittenden[2]) in W. Kühne's Laboratorium einer Nachprüfung unterzogen und in allen Punkten bestätigt worden. Auch in der Deutung der thatsächlichen Befunde, die er selbst nach mehreren Richtungen hin

[1]) Diese Berichte XI, 574 und XII, 95.

[2]) Journal of Physiology, hrsg. v. M. Foster, Vol. II, 1, S. 28 und Untersuchungen des physiologischen Instituts der Univers. Heidelberg, Bd. II, H. 4.

vervollständigt, stimmt Chittenden mit mir vollkommen überein. Er hält ebenso wie ich die Gegenwart von präformirtem Hypoxanthin im Fibrin durch die angestellten Controlversuche für ausgeschlossen und betrachtet die Xanthinkörper als wirkliche Spaltungsprodukte des der Einwirkung von Säuren oder Fermenten unterworfenen Blutfaserstoffes.

Von einem mehr kritischen Standpunkt beurtheilt E. Drechsel[1]) meine Beobachtungen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse. Ohne die Entstehung von Xanthinkörpern aus dem Eiweiss unbedingt zu negiren, hält er doch das vorliegende Beweismaterial in dieser wichtigen Frage für nicht zureichend und äussert eine Reihe von Bedenken gegen die von Chittenden und mir vertretene Auffassung. Drechsel's Einwänden zu begegnen und neue, wie ich hoffe, überzeugende experimentelle Belege für meine Anschauung beizubringen, ist der Zweck der nachfolgenden Zeilen.

Drechsel's Argumentation geht von der Voraussetzung aus, dass unser Rohmaterial, das Fibrin, schon vor der Bearbeitung fertig gebildetes Hypoxanthin habe enthalten können. Dasselbe müsste also in dem ganz frischen Blut, aus welchem das Fibrin durch Schlagen gewonnen wurde, präformirt vorhanden gewesen seien. Die Möglichkeit einer solchen Complication ist auch von mir erwogen worden; sie konnte mir um so weniger entgehen, als ich selbst zuerst für die Existenz von Hypoxanthin in normalem Blut den Beweis erbracht habe[2]). Aber das regelmässige Vorkommen des Hypoxanthins im Blut beschränkt sich, wie ich durch zahlreiche Versuche an Menschen und Hunden dargethan habe (l. c.), auf das Leichenblut; aus dem Aderlassblut erhält man es nur durch längere Digestion in der Wärme[3]). Ganz frisch entzogenes Blut zeigte sich frei von Hypoxanthin, gleichviel ob es vor dem Eintragen in das siedende Wasser defibrinirt war oder nicht[4]). So kann denn, selbst bei gebührender Berücksichtigung der zur Fibringewinnung erforderlichen grossen Blutmassen, die Menge des etwa beim Defibriniren mit niedergerissenen Hypoxanthins auch im günstigsten Fall nur als verschwindend klein angenommen werden. — Wenn nun Drechsel weiterhin darauf hinweist, dass eine selbst stundenlang fortgesetzte Auskochung des Fi-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 240.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie v. Hoppe-Seyler II, 65: „Ueber die Verbreitung und Entstehung von Milchsäure und Hypoxanthin im thierischen Organismus".

[3]) Vgl. die Arbeit d. Verf.: „Ueber pathologisch-chemische Blutuntersuchungen". Charité-Annalen N. F. Jahrg. V, S. 189 Anm.

[4]) Von 32 Aderlassportionen enthielten, abgesehen von denen, die vor der Bearbeitung einer Digestion unterworfen waren, nur 8 geringe Hypoxanthinmengen. Von diesen letzteren weiss ich nicht anzugeben, ob sie frisch oder erst nach längerem Aufbewahren verarbeitet worden sind.

brins noch keine völlige Sicherheit für den Nachweis des supponirten Hypoxanthins gewährt, so darf ich dem gegenüber daran erinnern, dass ich mich mit diesem einen Controlversuch nicht begnügt habe. Vielmehr habe ich in meiner zweiten Mittheilung als „stringenten" Beweis die Thatsache hervorgehoben, dass eine mittelst verdünnter Salzsäure gewonnene Fibrinlösung unmittelbar, nachdem die Verflüssigung erfolgt ist, noch keinen Gehalt an Hypoxanthin erkennen lässt. Der Einwurf von Drechsel, dass bei dieser Versuchsanordnung die Gegenwart des Syntonins ähnlich wie die des Leims (E. Salkowski) die Silberfällung verhindere, also das Hypoxanthin gewissermassen maskire, kann ich als stichhaltig nicht anerkennen, weil ich nicht in der Eiweisslösung selbst reagire, sondern durch Neutralisiren, Eindampfen des Filtrats und ein- oder mehrmaliges Extrahiren mit absolutem Alkohol das Eiweiss entferne. Die alkoholischen Lösungen enthalten nur sehr geringe Eiweissmengen, die, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, die Ausfällung von sehr kleinen Quantitäten, z. B. einem Milligramm zugesetzten Hypoxanthins nicht im Mindesten stören. Wenn also im eben erst gelösten Fibrin Hypoxanthin vorhanden wäre, so würde es sich ohne Zweifel durch eine Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung zu erkennen geben. Das schliessliche Manifestwerden des so lange latent gebliebenen Hypoxanthins erklärt sich Drechsel dadurch, dass an die Stelle des Syntonins bei fortgesetzter Digestion Peptone treten, welche letztere nach seiner Beobachtung die Präcipitation durch ammoniakalische Silberlösung nicht beeinträchtigen. Meiner Ansicht nach bedarf es dieses Raisonnements nicht, da ja durch die Behandlung mit absolutem Alkohol die Peptone bis auf Spuren entfernt werden. Nebenbei bemerkt, bin ich betreffs des Einflusses der Peptone auf die Fällbarkeit des Hypoxanthins zu andern Resultaten gelangt als Drechsel. Ich finde, dass bei einer gewissen Concentration der Lösung gut gereinigtes, aus Fleisch, Eiereiweiss oder Fibrin bereitetes Pepton, das mit Essigsäure und Ferrocyankalium keinen Niederschlag giebt, die Ausfällung des Hypoxanthins verhindert, und ebenso Serumalbumin, Syntonin und Leim. Vermuthlich werden sich andere eiweissartige Körper ähnlich verhalten.

Obwohl nun das Verhalten des durch verdünnte Salzsäure eben erst verflüssigten Fibrins genügende Sicherheit für das Fehlen der Xanthinkörper im Rohmaterial bietet, habe ich mich doch neuerdings nach einer expediteren Aufschliessungsmethode umgesehen. Der Salzsäureversuch gelingt nämlich, hauptsächlich wegen seiner langen Dauer, nicht immer mit vollständiger Präcision, sondern Temperaturschwankungen, ungewöhnlich lockere Consistenz des Fibrins und andere schwer zu beherrschende Factoren führen zuweilen schon frühzeitig zur Bildung geringer Hypoxanthinmengen. Dieser Uebelstand wird

beseitigt, wenn man die Aufschliessung des Fibrins durch Pepsin und Salzsäure bewerkstelligt. Das von mir angewandte, sehr empfehlenswerthe Präparat von Finzelberg in Andernach verflüssigt Fibrin in Zeit von einer halben Stunde. Wenn man nun das Syntonin (von etwa 200—300 g ausgepresstem Fibrin) sofort in bekannter Weise entfernt, eindampft, mit absolutem Alkohol extrahirt u. s. w., so erhält man Lösungen, die bei Zusatz ammoniakalischer Silberlösung wasserklar bleiben, aber sofort einen flockigen Niederschlag geben, sobald man nur ein Milligramm reines Hypoxanthin hinzufügt. Noch eleganter gestaltet sich der Versuch, wenn man die eine Hälfte der Fibrinlösung vor der Coagulation mit ein wenig Hypoxanthin versetzt und die andere zur Controle benutzt.

Ich glaube hiermit den Anforderungen, die Drechsel an eine strenge Beweisführung stellt, genügt zu haben. Der Nachweis einer völligen Wiederausfällung des zugesetzten Hypoxanthins, wie er ihn verlangt, wird freilich wohl niemals geführt werden können. Eine minutiöse Genauigkeit der quantitativen Bestimmung, die ohnedies bei vielen thierchemischen Arbeiten kaum zu erreichen ist, kann gerade in unserm Falle um so weniger beansprucht werden, als einerseits die Menge des zu bestimmenden Körpers sehr klein ist, andrerseits das zur Reinigung des Hypoxanthins nothwendige Auflösen des Hypoxanthinsilbers in heisser Salpetersäure einen durch die Löslichkeit des salpetersauren Hypoxanthinsilbers bedingten constanten Fehler mit sich bringt, der bei den kleinen Quantitäten, um die es sich handelt, procentisch berechnet, natürlich sehr hoch erscheinen muss.

---

290. Adolf Mayer: Ueber den Einfluss der Sauerstoffzufuhr auf die Gährung.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem man lange Zeit in Uebereinstimmung mit der Pasteurschen Gährungstheorie den Einfluss des Sauerstoffs auf eine in alkoholischer Gährung befindliche Flüssigkeit als einen wohl die Hefevegetation begünstigenden, aber direkt gährungsfeindlichen aufgefasst hatte, und dieser Satz von Hrn. Brefeld auf die Spitze getrieben war, verflocht Hr. C. von Nägeli, gestützt auf einige Versuche seines Sohnes, im vorigen Jahre gerade den umgekehrten Satz in seine neue „molekularphysiologische“ Gährungstheorie und behauptete die direkte Nützlichkeit des Sauerstoffs für die Gährung selber. Dieser grosse Widerstreit gab mir Veranlassung, die Frage experimentell zu prüfen in einer Arbeit, die eben jetzt in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ erscheint, mit dem Resultate, dass der freie Sauerstoff ohne

merklichen direkten Einfluss auf die Gährung ist und dieselbe nur insofern begünstigt, als, wie bekannt, die Hefenvermehrung durch ihn begünstigt wird. Meine Gährungsversuche hatten sämmtlich in Flüssigkeiten statt, die ausser Zucker und manchmal Hefenextrakt keine anderen organischen Bestandtheile enthielten. Die meisten der Nägeli'schen Gährungsflüssigkeiten enthielten dagegen Citronensäure. Dies ist ein Umstand, der freilich bei meinen Erklärungsversuchen der auffälligen experimentellen Differenzen schon benutzt worden ist. Indessen wurde ich dieser Tage durch eine Beobachtung dazu geführt, dem genannten Umstande eine grössere Tragweite beizumessen. Da ich im Augenblicke ausser Stande bin, die Sache weiter zu verfolgen, so fühle ich mich verpflichtet, die Beobachtung sogleich anderweitigen, aufklärenden Versuchsunternehmungen Preis zu geben.

Mit Gährungsversuchen an sehr concentrirten Zuckerlösungen beschäftigt, habe ich nämlich, wie z. Th. schon durch Wiesner wahrgenommen, bemerkt, dass in Lösungen von ungefähr 30 pCt. Rohrzucker die meisten Hefezellen ihre Thätigkeit einstellen; ihr Protoplasma zeigt sich contrahirt und sie nehmen auch ihre Sprossungen und die Gährung nicht wieder auf, wenn später die Zuckerlösung verdünnt wird. Nur wenige Zellen widerstehen und unterhalten einige Zeit, auf einen Bruchtheil ihres alten Volumens reducirt, träge Sprossungen und Gährung. Die ganze Sache veränderte sich von Grund aus, als ich der Flüssigkeit unter Beibehaltung des ursprünglichen Zuckergehaltes einige Procente von weinsaurem Kalinatron zusetzte. Starke Gährung, vielfältige Sprossung, normales Protoplasma, Zellen von normalem Volumen, später Ausscheidung von viel Weinstein. Dieser Versuch lehrt, dass unter Umständen organische Säuren und ihre Salze einen sehr bemerkenswerthen, bis dahin ungeahnten (nicht aus etwaiger saurer Reaktion zu erklärenden) Einfluss auf die Gährung haben. Wahrscheinlich wird hierdurch die ganze, lange Zeit so dunkle Frage, warum Hefe in künstlichen Gährungsgemischen so viel langsamer als im Most und in der Branntweinmaische sich vermehrt, der Lösung nahe gebracht. Unter Anderem folgt aber auch daraus, dass meine Versuche zur Lösung der Frage der Sauerstoffwirkung nochmals unter Beifügung von organischen Säuren wiederholt werden müssen, um die besprochene Streitfrage nach allen Seiten hin zu beleuchten.

Wageningen in Holland, 5. Juni 1880.

291. F. Gantter und C. Hell: Zur Kenntniss der Oxydationskorksäure.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Studium der Oxydationsprodukte der höheren Fettsäuren durch Salpetersäure beschäftigt, um über diese in Beziehung auf ihre Constitution noch wenig erforschten Verbindungen näheren Aufschluss zu erhalten, suchten wir vor Allem die Eigenschaften der bei der Salpetersäureoxydation aus den Fetten entstehenden zweibasischen Säuren und ihrer Salze genauer kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst eine grössere Menge von Palmkernfett der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen, die hierbei entstandenen Dicarbonsäuren möglichst vollständig isolirt, um so mit ganz reinem Material eine vergleichende Untersuchung der betreffenden Säuren und ihrer Derivate zu beginnen.

Da uns ferner daran gelegen war, die bei der Oxydation gebildete Korksäure mit den in letzter Zeit synthetisch dargestellten Korksäuren[1]) vergleichen zu können, so haben wir zunächst die Korksäure und ihre wichtigsten Salze auf ihr physikalisches Verhalten, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt, namentlich Löslichkeit u. s. w. untersucht und theilen im Nachstehenden die erhaltenen Resultate mit. Dieser Untersuchung werden wir eine ähnliche über Azelaïn-, Adipin-, Sebacylsäure und andere, bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehenden, und noch nicht genügend untersuchten Säuren der Oxalsäurereihe folgen lassen. Wir hoffen, dass es uns im Verlaufe dieser Untersuchungen gelingen wird, passende Trennungs- und Unterscheidungsmethoden aufzufinden, um auch beim Arbeiten mit verhältnissmässig geringen Mengen Substanz doch noch sichere Anhaltspunkte über die Oxydationsprodukte durch Salpetersäure zu erhalten.

Zur Oxydation verwendeten wir Palmkernfett, das uns von der Oelfabrik Obertürkheim bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurde. Die Oxydation und die Trennung der Oxydationsprodukte wurde nach der von Arppe vorgeschlagenen Methode ausgeführt, dessen Angaben wir bis jetzt als die genauesten und zuverlässigsten bestätigen können. Wir versuchten zwar mehrmals andere Wege zur Trennung des entstandenen Säuregemenges einzuschlagen, wir sind aber bis jetzt wenigstens immer wieder auf Arppe's Methode als die zweckmässigste zurückgekommen. Bezüglich der näheren Angaben der zu diesem Zwecke angestellten Versuche müssen wir auf eine spätere, ausführliche Publication verweisen.

Zur Gewinnung der reinen Korksäure wurde das bei der Oxydation erhaltene, krystallisirte, schwer lösliche Säuregemenge

---

[1]) Diese Berichte VI, 28; VII, 819; X, 2229; XIII, 479.

mehrmals geschmolzen, fein gepulvert und mit Aether behandelt. Dies geschah so lange, bis der in Aether schwer lösliche Theil nach dem Umkrystallisiren aus Wasser annähernd den Schmelzpunkt von 135° zeigte. Die so erhaltene, schon ziemlich reine Säure wurde hierauf mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium fraktionirt gefällt. Die erste Fällung enthält die noch beigemengt gewesenen, geringen Mengen fremder Säuren, so dass aus der zweiten Fällung schon eine Säure vom Schmelzpunkt 139° gewonnen wird; dieselbe ist jedoch immer noch schwach gelb gefärbt. Diese Färbung verschwindet vollständig nach dem Umkrystallisiren der Säure aus starker, heisser Salpetersäure; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wird dann schliesslich die reine Korksäure in weissen, zollangen Nadeln vom bekannten Schmelzpunkt 140° erhalten; aus Salzlösungen krystallisirt die Säure häufig in federförmigen, dem Salmiak täuschend ähnlichen Krystallen. Die Zusammensetzung der Säure entsprach der Formel $C_8H_{14}O_4$. Gegen 300° destillirt sie unzersetzt und ohne Bildung eines Anhydrids; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Bei 15.5° lösen 100 Theile Wasser 0.142 Theile der Säure.

Neutrales Kaliumsalz. Durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt, krystallisirt es in wasserfreien, fettglänzenden Blättchen. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 84.66 Theile Salz. (Kaliumgehalt: gefunden 31.33 pCt., die Formel $K_2C_8H_{12}O_4$ verlangt 31.26 pCt.)

Neutrales Natriumsalz. Dargestellt wie das Kaliumsalz, krystallisirt es, wie Arppe fand, als undeutliche, warzenförmige, stark efflorescirende Masse, welche in lufttrockenem Zustande $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthält. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 49.91 Theile wasserfreies Salz. (Natriumgehalt gefunden 21.49 und 21.58 pCt., berechnet für $Na_2C_8H_{12}O_4$ 21.33 pCt.; Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes bei 110° gefunden 4.45 und 3.75 pCt., berechnet für $Na_2C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ 3.96 pCt.)

Neutrales Ammoniumsalz lässt sich nur durch Verdunsten einer ammoniakalischen Korksäurelösung in einer Ammoniakatmosphäre über Kalkhydrat erhalten. Es bildet dem Kaliumsalz ähnliche Blättchen, welche bei 110° nach und nach alles Ammoniak verlieren. 100 Th. Wasser lösen bei 25° 37.83 Theile Salz. (Ammoniumgehalt: gefunden 17.57 pCt., berechnet für $(NH_4)_2C_8H_{12}O_4$ 17.30 pCt.; Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 16.14 pCt. statt 16.34 pCt. Ammoniak.)

Saures Ammoniumsalz bildet sich stets, wenn eine mit Ammoniak übersättigte Korksäurelösung entweder auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure abgedunstet wird. Es krystallisirt gleichfalls wasserfrei; beim Trocknen zwischen 105 und 110° nimmt es, wie das

neutrale Salz, fortwährend an Gewicht ab, bis schliesslich die reine Säure zurückbleibt. Auch aus wässeriger Lösung scheidet sich bei längerem Stehen freie Säure aus.

Bariumsalz lässt sich sowohl durch Fällen einer ammoniakalischen Korksäurelösung durch Chlorbarium, als auch durch Sättigen einer verdünnten Korksäurelösung mit Bariumcarbonat erhalten. Im ersten Falle erhält man es als grobkörniges Krystallpulver, im letzteren als undeutliche, zusammenhängende, wasserfreie Krystallkrusten. In heissem Wasser ist es, wie die meisten korksauren Salze, weniger löslich als in kaltem.

100 Theile Wasser lösen bei 7.5° 2.19 Theile Salz, in der Siedehitze dagegen nur 1.8 Theile Salz. (Bariumgehalt: gefunden 44.23 und 44.30 pCt., berechnet für $Ba(C_8H_{12}O_4)$ = 44.33 pCt.)

Strontiumsalz verhält sich ganz ähnlich wie das Bariumsalz; es krystallisirt gleichfalls wasserfrei, nur ist es etwas leichter löslich als ersteres. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 2.9 Theile, in der Siedehitze 1.9 Theile Salz. (Strontiumgehalt: gefunden 33.40 und 33.72 pCt., berechnet für $Sr(C_8H_{12}O_4)$ 33.71 pCt.)

Calciumsalz. Beim Fällen einer Lösung von korksaurem Ammoniak mit Chlorcalcium oder durch Abdampfen der mit kohlensaurem Kalk neutralisirten Lösung der Korksäure wird es als ein grob krystallinisches Pulver erhalten, welches, wie auch schon Arppe fand, 1 Molekül Krystallwasser enthält. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 0.620 Theile, in der Siedehitze 0.423 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust bei 110° gefunden 8.05 und 8.22 pCt., berechnet für $CaC_8H_{12}O_4 + H_2O$ 7.83 pCt.; Calciumgehalt: gefunden 18.88 pCt., berechnet für $Ca(C_8H_{12}O_4)$ = 18.86 pCt.)

Magnesiumsalz. Es wird beim Abdampfen der mit kohlensaurer Magnesia neutralisirten Korksäurelösung in undeutlichen Krystallen mit 3 Molekülen Wasser erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 13.54 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 21.6 pCt., berechnet für $MgC_8H_{12}O_4 + 3H_2O$ 20.81 pCt.; Magnesiumgehalt: gefunden 11.87 pCt., berechnet für $Mg(C_8H_{12}O_4)$ = 12.24 pCt.)

Aluminiumsalz. Ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Al_2O(C_8H_{12}O_4)_2$, wird als weisser, voluminöser Niederschlag beim Fällen einer Lösung von korksaurem Natron mit Aluminiumsulfat erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei 6.5° 0.0094 Theile Salz. (Aluminiumgehalt: gefunden 12.80 pCt., $Al_2O(C_8H_{12}O_4)_2$ verlangt 13.2 pCt.)

Ein gleichfalls basisches Eisenoxydsalz, $Fe_4O(C_8H_{12}O_4)_5$, entsteht beim Fällen einer Lösung von korksaurem Natron mit Eisenchlorid als hellrothbrauner Niederschlag. Es zeichnet sich, wie das bernsteinsaure Eisenoxyd durch seine grosse Unlöslichkeit aus; es ist

das unlöslichste von allen korksauren Salzen. 100 Theile Wasser lösen bei 9° nur 0.0015 Theile Salz (Eisengehalt 20.72 pCt.; berechnet für $Fe_4O(C_8H_{12}O_4)_5 = 20.04$).

Manganoxydulsalz scheidet sich auf Zusatz von Manganchlorür zu einer mässig concentrirten Lösung von korksaurem Natron in glänzenden, schwach röthlichen Blättchen ab, welche in Uebereinstimmung mit Arppe's Angaben 3 Moleküle Wasser enthalten. 100 Theile Wasser lösen bei 13° 1.08 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° = 18.48 pCt., berechnet für $Mn(C_8H_{12}O_4)_2 + 3H_2O = 19.31$ pCt., Mangangehalt: gefunden 24.14 und 24.35 pCt., berechnet für $MnC_8H_{12}O_4 = 24.23$ pCt.)

Nickeloxydulsalz lässt sich sowohl durch Sättigen der freien Säure mit Nickelcarbonat, als auch durch Fällen einer erwärmten concentrirten Nickelsulfatlösung mit korksaurem Natron erhalten. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum scheidet es sich in apfelgrünen, undeutlichen Krystallkrusten aus, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. Beim Fällen einer Nickellösung in der Wärme wird ein Krystallmehl abgeschieden, welches, nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, denselben Krystallwassergehalt besass, durch Trocknen bei 110° geht es in ein gelbgrün gefärbtes, wasserfreies Salz über, das aber bei längerem Liegen an feuchter Luft oder unter Wasser sein Krystallwasser wieder vollständig aufzunehmen vermag. 100 Theile Wasser lösen bei 7.5° 0.791, bei 18° 1.26 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust beim Trocknen 22.18, 22.54, 23.23 pCt., berechnet für $Ni(C_8H_{12}O_4) + 4H_2O = 23.76$ pCt. Nickelgehalt: gefunden 25.49 und 25.30 pCt., berechnet für $NiC_8H_{12}O_4 = 25.54$ pCt.)

Kobaltoxydulsalz lässt sich in gleicher Weise wie das Nickeloxydulsalz erhalten. Ein in blassrothen, glasglänzenden, deutlichen Blättchen krystallisirendes Salz mit 4 Molekülen Wasser (Gewichtsverlust bei 110° gefunden = 23.55, berechnet für $Co(C_8H_{12}O_4) + 4H_2O = 23.76$) wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Salzes im Vacuum erhalten. Das getrocknete Salz besitzt eine tiefblauviolette Farbe, an feuchter Luft oder beim Liegen unter Wasser nimmt es sein Krystallwasser nur zum Theil wieder auf, und geht in ein purpurroth gefärbtes Salz mit 2 Molekülen Wasser (gefunden 13.44 und 13.52, berechnet 13.49 pCt. Wasser) über. Das gleiche purpurrothe Salz mit 2 Molekülen Wasser wird auch beim Fällen einer nicht zu verdünnten Kobaltoxydulsalzlösung mit korksaurem Natron bei gelindem Erwärmen erhalten. Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung des Kobaltsalzes auf dem kochenden Wasserbade scheidet sich dagegen das blauviolette, wasserfreie Salz aus. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 1.16; bei 18° 1.98 und in der Siedehitze nur 0.85 Theile wasserfreien Salzes. (Kobaltgehalt: gefunden = 25.73; berechnet für $Co(C_8H_{12}O_4) = 25.54$ pCt.)

Zinkoxydsalz scheidet sich als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Zinksulfatlösung zu einer mässig concentrirten Lösung des korksauren Natrons oder Ammoniaks aus. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 0.041 Theile Salz. (Zinkgehalt: gefunden 27.50, berechnet für $Zn(C_8H_{12}O_4)$ = 27.42 pCt.)

Cadmiumsalz wird wie das Zinksalz als schwerlöslicher, aus feinen Krystallblättchen bestehender Niederschlag durch Cadmiumsulfatlösung gefällt. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser. 100 Theile Wasser lösen bei 17° 0.080 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust bei 110° = 7.13 pCt. berechnet für $Cd(C_8H_{12}O_4) + H_2O$ = 5.9 pCt. Cadmiumgehalt: gefunden 38.95 pCt.; berechnet für $Cd(C_8H_{12}O_4)$ = 39.45 pCt.).

Kupferoxydsalz wird durch Fällen einer neutralen Lösung von korksaurem Alkali als pulveriger, blaugrüner Niederschlag mit 1 Molekül Wasser erhalten (Gewichtsverlust: gefunden 7.91 pCt.; berechnet für $Cu(C_8H_{12}O_4) + H_2O$ = 7.10 pCt.). Bei längerem Stehen unter Wasser verwandelt sich das frisch gefällte Salz unter Aufnahme von einem weiteren Molekül Wasser in tief ultramarinblau gefärbte Krystallkörner (Gewichtsverlust: gefunden 13.67 pCt.; berechnet für $Cu(C_8H_{12}O_4) + 2H_2O$ = 13.26 pCt.). Beim Trocknen verliert das Salz alles Wasser und färbt sich dabei rein grün. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, nimmt das getrocknete Salz gleichfalls wieder 2 Moleküle Wasser auf und geht in das ultramarinblau gefärbte Salz über. 100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.024 Theile wasserfreies Salz. (Kupfergehalt: gefunden 27.16 pCt.; berechnet für $Cu(C_8H_{12}O_4)$ = 26.93 pCt.).

Bleioxydsalz wird durch Fällen von korksaurem Natron oder Ammoniak mit essigsaurem Blei als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.008 Theile Salz (Bleigehalt: gefunden 54.41 und 54.52 pCt.; berechnet für $Pb(C_8H_{12}O_4)$ = 54.61 pCt.).

Silberoxydsalz beim Fällen mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser, pulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. 100 Theile Wasser lösen bei 8° 0.0075 Theile Salz. (Silbergehalt: gefunden 55.10 pCt.; berechnet für $Ag_2(C_8H_{12}O_4)$ = 55.67 pCt.).

Quecksilberoxydsalz bildet sich erst nach längerem Stehen und Erwärmen der mit Quecksilberchlorid versetzten Lösung von korksaurem Natron als wasserfreier, weisser, grob krystallinischer Niederschlag. 100 Theile Wasser lösen bei 7.5° 0.012 Theile Salz. (Quecksilbergehalt: gefunden 53.71 pCt.; berechnet für $Hg(C_8H_{12}O_4)$ = 53.76 pCt.).

Quecksilberoxydulsalz wurde als weisser, pulveriger, in Wasser gleichfalls sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten. Der-

selbe scheint jedoch etwas freie Säure einzuschliessen, wenigstens wurde bei mehreren Analysen stets ein beträchtlich geringerer Quecksilbergehalt gefunden.

Von besonderem Interesse für unsere vergleichenden Untersuchungen war noch die Darstellung des Korksäureäthylesters, über dessen Eigenschaften fast gar keine Angaben vorliegen.

Wir stellten denselben durch längere Digestion von 15 g Korksäure, gelöst in 25 g Alkohol, mit 25 g concentrirter Schwefelsäure dar; durch Einhalten dieses Verhältnisses erhält man, wie wir uns durch in verschiedener Weise abgeänderte Versuche überzeugt haben, die beste Ausbeute. Nach mehrmaligem Fraktioniren siedete der Ester zwischen 280—282° (uncorrigirt). Ein ganz constanter Siedepunkt war nicht zu erhalten, da immer eine, wenn auch unbedeutende Zersetzung unter Abscheidung von Säure eintritt. Durch verdünnte Natronlauge wird der Ester erst nach längerem Kochen verseift; Ammoniak wirkt nur sehr langsam auf den Ester ein; selbst nach mehrtägigem Erhitzen mit sehr concentrirtem, wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr fand nur eine sehr unvollständige Bildung von Korksäureamid statt, mit dessen näherer Untersuchung wir gegenwärtig noch beschäftigt sind.

Stuttgart, Mai 1880. Chem. Laborat. der tech. Hochschule.

---

282. Peter Claesson und Henrik Berg: Ueber die Constitution der α-Toluoldisulfosäure.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die α-Toluoldisulfosäure wurde zuerst von Blomstrand [1]) dargestellt. Später wurde sie von verschiedenen Chemikern erhalten. Salze und andere Derivate sind besonders von P. Hakansson [2]) untersucht. Die Constitution konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Kalischmelze gab neben Isorcin und Salicylsäure kleine Mengen von Paraoxybenzoësäure. Es war daher wahrscheinlich, dass es Toluolorthoparasulfonsäure war.

Um die Constitution mit Sicherheit festzusetzen, haben wir die isomeren Toluolmonosulfonsäuren nach der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit K. Wallin [3]) angegebenen Methode dargestellt. Nachher haben wir in jede dieser Säuren noch eine Sulfongruppe eingeführt. Die bisher erhaltenen Resultate erlauben wir uns hier mitzutheilen.

---

[1]) Diese Berichte IV, 717.
[2]) Diese Berichte V, 1084.
[3]) Diese Berichte XII, 1848.

Die Paratoluolmonosulfonsäure giebt nur eine Disulfosäure und zwar die α-Säure, gleichgültig, ob sie als Säure, Salz oder Chlorid mit stark rauchender Schwefelsäure bei etwa 160° erhitzt wird oder wenn man sie mit Chlorsulfonsäure behandelt. Die Angabe Fahlberg's können wir somit bestätigen.

Die Toluolorthosulfonsäure wurde als wasserfreies Barytsalz mit rauchender Schwefelsäure bei 160° — 170° 3 — 4 Stunden behandelt. Das dickflüssige, schwarzbraune Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen. Hieraus wurde zuerst das Calciumsalz und nachher das Kalisalz dargestellt. Die concentrirte, heisse Lösung hiervon wurde mit Sprit versetzt, wodurch das Kalisalz der gebildeten Disulfosäure vollständig gefällt wurde. Nachdem es umkrystallisirt war, wurde es fraktionirt, in das Chlorid und dann in das Amid verwandelt. Die Chloride sämmtlicher Fraktionen schmolzen bei 53° und die Amide bei 185°. Es hatte sich somit nur die α-Toluoldisulfosäure gebildet. Da somit sowohl aus den Para- wie den Orthotoluolmonosulfosäuren ein und dieselbe Disulfosäure gebildet wird, so ist die Constitution dieser mit völliger Sicherheit festgestellt. Die α-Toluoldisulfosäure ist also ein Orthoparaderivat des Toluols.

---

293. E. A. Grete: Ueber Extraktbestimmung im Wein.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mängel der jetzt gebräuchlichen Verfahren zur Weinextraktbestimmung sind so fühlbare, dass sich schon seit lange der Wunsch nach einer exakten Methode zur Bestimmung dieses wichtigen Faktors für die Beurtheilung eines Weines geltend gemacht hat. Der Grund für die abweichenden Resultate bei der Extraktbestimmung liegt hauptsächlich in der Flüchtigkeit des Glycerins bei 100°, die, zwar schon seit lange bekannt, aber von den verschiedenen Methoden mehr oder weniger vernachlässigt wird.

Eine einwurfefreie Methode wird darauf gerichtet sein müssen, die flüchtigen Bestandtheile des Extraktes möglichst zu fesseln. Dieser Forderung hat der Verfasser durch einen entsprechenden Zusatz zu dem zu bestimmenden Wein zu genügen versucht und glaubt in Folgendem kurz die Resultate seiner bisherigen Versuche anführen zu sollen.

Zu 10 ccm Wein werden in einer kleinen Platinschale nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade, um etwa vorhandene Kohlensäure zu verjagen und in der Schale etwas Platz zu gewinnen, 10 ccm — 20 ccm

genau titrirten Barytwassers gesetzt, um die Säuren, auch Essigsäure, zu neutralisiren und die flüchtigen Substanzen möglichst zu binden. Das Ganze wird auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand bildet eine durch Sprünge vielfach getheilte Masse, die dann im Trockenschrank ohne Gefahr bei 110° bis zum constanten Gewicht erhitzt wird. Es ist bemerkenswerth, dass diese Constanz des Gewichts sehr rasch erreicht wird, wobei die Differenz der 3 letzten (2., 3. und 4.) Wägungen mit je ca. zweistündigen Zeitinterwallen selten mehr als 2—3mg beträgt.

Für die Berechnung des Extraktgehaltes aus dem gefundenen Gewicht des Schaleninhaltes ist jedoch dreierlei zu beachten:

1) Ein Theil der zugesetzten Kubikcentimeter Barytlösung wurde durch die im Weine vorhandenen Säuren gebunden. Die Anzahl der hierzu erforderlichen Kubikcentimeter erfährt man durch direkte Titrirung des Weines. Man wird daher ad 1 von dem Gesammtgewicht des Rückstandes für jedes verbrauchte Molekül $Ba(OH)_2$ $Ba\text{-}H_2$ abzurechnen haben. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\,COO\\CH_3\,COO\end{matrix}\right\}Ba\ \left(\begin{matrix}\text{im Rückstand}\\\text{gewogen}\end{matrix}\right)-(Ba\text{-}H_2)$$

$$=\left.\begin{matrix}CH_3\ COOH\\CH_3\ COOH\end{matrix}\right(\begin{matrix}\text{wirklicher, gesuchter}\\\text{Rückstand}\end{matrix}\left).\right.$$

2) Ein anderer Theil der zugesetzten Kubikcentimeter Barytlösung ist während des Eindampfens an der Luft in Bariumcarbonat übergegangen und muss als solches ad 2 in Abzug gebracht werden. Dessen Menge findet man durch Subtraction der unter No. 1 und No. 3 gefundenen Kubikcentimeter Barytlösung von dem Gesammtzusatze.

3) Der dritte Theil der zugesetzten Kubikcentimeter Barytlösung ist in dem gewogenen Rückstand in Form von BaO mit einigen Extraktbestandtheilen zu einer Molekularverbindung vereinigt, die mit Wasser angerührt wieder in ihre Componenten zerfällt. Man ermittelt daher nach Auflösung des Gesammtextraktes in Wasser durch vorsichtige aber vollständige Titration die Menge des vorhandenen kaustischen Baryts und bringt diesen ad 3 als BaO in Abrechnung.

Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

I. 10 ccm Wein werden mit 10 ccm einer titrirten Barytlösung versetzt.

1 ccm Barytlösung entspricht = 0.022285 g $BaCO_3$
= 0.01730 - BaO
= 0.01527 - $Ba\text{-}H_2$.
Gefundener Abdampfrückstand = 0.412 -.

1) Durch Säuren in 10 ccm Wein wurden neutralisirt
4.2ccm Barytlösg. × 0.01527 g ($Ba{\cdot}H_2$) = 0.064134 g.

3) Nach dem Auflösen des Rückstandes in Wasser zurücktitrirt, entsprechend . 4.2ccm Barytlösg. × 0.01730 g (Ba O) = 0.072660 g.

Summe = 8.4ccm.

Gesammtzusatz = 10.0ccm.

2) In Bariumcarbonat verwandelt . . . . . 1.6ccm Barytlösg. × 0.022285 g ($BaCO_3$) = 0.035656 g.

Gesammtabzug = 0.172450 g.

Gefunden = 0.412
Abzug = 0.17245

Extrakt für 10 ccm Wein = 0.23955 = 2.39 pCt.

II. In ähnlicher Weise wurden 10 ccm Wein mit 15 ccm derselben Barytlösung behandelt:

Gefundener Rückstand = 0.501 g.

Abzug: 1) für die Säuren wie früher: 4.2 ccm Barytlösung = 0.064134 g
3) zurücktitrirte Menge, entsprechend: 8.6 ccm - = 0.148780 g
2) Rest für Bariumcarbonat: 2.2 ccm - = 0.049020 g
Gesammtzusatz 15.0 ccm nach Abzug von = 0.261934 g.

Gefunden = 0.5010
Abzug = 0.2619
0.2391 = 2.39 pCt.

III. Ebenso 10 ccm Wein mit 20 ccm derselben Barytlösung eingedampft:

Gefundener Rückstand = 0.589 g.

Abzug: 1) für die Säuren wie früher: 4.2 ccm Barytlösung = 0.064134 g
3) zurücktitrirte Menge, entsprechend: 13.9 ccm - = 0.240470 g
2) Rest für Bariumcarbonat: 1.9 ccm - = 0.042340 g
Gesammtzusatz 20.0 ccm nach Abzug von = 0.346944 g.

Gefunden = 0.5890
Abzug = 0.3469

Extrakt für 10 ccm Wein = 0.2421 = 2.42 pCt.

Ohne an dieser Stelle auf eine ausführliche Beweisführung für die Richtigkeit des in obigen Analysen gemachten Abzuges eingehen

zu können, möge an die vorstehend mitgetheilten Zahlen folgende kurze Begründung angereiht werden:

a) Die unter No. 1 und 2 gemachten Abzüge von dem direkten Wägungsresultat bedürfen keiner weitern Erläuterung, da die entstehenden Barytsalze wasserfrei sind. Der Abzug des Baryts in den betreffenden gefundenen Kubikcentimetern in der Form von ($Ba-H_2$) und $BaCO_3$ ist demnach richtig.

b) Der Gesammtabzug von jedem der 3 erhaltenen Wägungsresultate hinterliess eine fast genau übereinstimmende Extraktmenge (I 2.39; II 2.39; III 2.42). Es waren aber zu derselben Menge Wein (10ccm) verschiedene Mengen Barytlösung (10ccm, 15ccm, 20ccm) gesetzt worden. Demnach konnte in den 3 Versuchen die in 10ccm Wein enthaltene gleiche Extraktmenge nur dann richtig gefunden werden, wenn die Form, als welche der verschieden hohe Zusatz in Abrechnung gestellt wurde, genau derjenigen Form entsprach, als welche er in den Verdampfungsrückständen gewogen wurde. Die durch Zurücktitriren mit Schwefelsäure in jedem Beispiel *experimentell gefundene Anzahl von Kubikcentimeter Barytlösung* wurde aber in der Form von BaO in Abzug gebracht (No. 3), folglich war mit Hinzuziehung des unter a) gesagten der unter 3 erwähnte Abzug als BaO der richtige.

Würde man in vorstehenden 3 Beispielen die auf No. 3 entfallenden Kubikcentimeter Barytlösung nicht als BaO abziehen, sondern z. B. als $Ba-H_2$, so erhielte man für I. 2.48 pCt., II. 2.56 pCt., III. 2.70 pCt. Extrakt; bei einem Abzuge als $Ba(OH)_2$ aber für I. 2.31 pCt., II. 2.216 pC., III. 2.139 pCt., also ganz verschiedene Zahlen für dieselben 10ccm Wein, was unstatthaft ist.

Die Richtigkeit vorstehender Auseinandersetzung soll noch für alle Bestandtheile des Weinextraktes einzeln experimentell bestätigt werden, wie es schon für die hauptsächlichsten geschehen ist.

Der Verfasser ist sich der mannigfachen Einwände gegen seine Methode wohl bewusst, die die Bestimmung des so complicirt zusammengesetzten Weinextraktes bezweckt. Die unbestritten theoretisch berechtigten Einwände haben jedoch bei normalen Weinen keine praktische Folgen, da z. B. durch die Einwirkung des Baryts auf vorhandene stickstoffhaltige Stoffe etc. das Endresultat nur um Hundertstel von Procenten verändert wird. Nur bei Anwesenheit von grösseren Mengen Traubenzucker und ähnlichen Körpern muss dieser bestimmt werden und eine Correktion eintreten.

So viel steht indessen fest, dass bei den Hunderten von Controlbestimmungen immer constante Zahlen erhalten wurden.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass zur Erreichung desselben Zweckes noch andere chemisch ähnliche Zusätze (MgO, PbO etc.)

geeignet erscheinen; titrirtes Barytwasser wurde der bequemen Handhabung wegen gewählt.

Die Einzelheiten der Methode sollen andern Orts (Journal für Landwirthschaft von Henneberg) ausführlich veröffentlicht werden.

Zürich, Juni 1880.

---

294. R. Anschütz und Amé Pictet: Verfahren zur Herstellung der Weinsäure- und der Traubensäureäther.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der eine von uns hatte früher [1]) die Absicht ausgesprochen, die Aether der beiden isomeren Dibrombernsteinsäuren in die entsprechenden Aether der Dioxybernsteinsäuren überzuführen, um die zu erhaltenden Körper mit den Aethern der verschiedenen Weinsäuren zu vergleichen. Unsere Versuche aus dem Diäthyläther der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure den Aethyläther einer Dioxybernsteinsäure zu gewinnen, waren vorläufig trotz mannigfacher Anläufe nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, meist wurde vorzugsweise Bromwasserstoffabspaltung statt Bromersatz beobachtet. Vor Allem schien es daher nöthig, die wenig bekannten Aether der Weinsäure und Traubensäure darzustellen, da man mit der genauen Kenntniss der Eigenschaften jener Körper vertraut, eher hoffen durfte, auch kleine, etwa entstehende Mengen derselben bei den Umsetzungen der Dibrombernsteinsäureäther aufzufinden.

Von dem Aethyläther der gewöhnlichen Weinsäure, dem einzigen, einigermaassen bekannten, hierher gehörigen Körper wird angegeben, dass er sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt, während sich nach Landolt [2]) die Reinigung durch Destillation im luftverdünnten Raum starken Stossens halber verbietet. Nach unseren Erfahrungen vertragen die reinen Aether die Destillation bei gewöhnlichem Druck unter nur geringfügiger Zersetzung ganz gut, unter vermindertem Druck dagegen lassen sie sich vollkommen unzersetzt verflüchtigen. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung der Wein- und Traubensäureäther beruht in der Eigenschaft dieser Körper, in Berührung mit Wasser partiell verseift zu werden, was es uns unmöglich machte, nach einer der empfohlenen Methoden säurefreie, neutrale Weinsäureäther zu gewinnen. Nun kann man allerdings mit Hülfe der Silbersalze diese Schwierigkeit umgehen und wir erhielten aus dem Silbersalz der gewöhnlichen Weinsäure mit Jodäthyl den

---

[1]) Diese Berichte XI, 1645.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 324.

reinen Diäthyläther, allein auch unter Vermeidung der kostspieligen Silbersalzreaktion lassen sich die betreffenden Aether nach folgendem Verfahren leicht in befriedigender Ausbeute völlig rein gewinnen.

Man übergiesst die gepulverte Säure mit dem gleichen Gewicht des betreffenden Alkohols und leitet unter Kühlung bis zu völligen Sättigung Salzsäure ein, lässt mindestens 24 Stunden stehen, saugt durch die von etwa ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trocknen Luftstrom und befreit alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad unter stark vermindertem Druck völlig von Alkohol und wässeriger Salzsäure. Soweit konnte den von Conen [1]) zur Darstellung des Citronensäuretriäthyläthers gegebenen Vorschriften gefolgt werden. Dagegen kann man den Aether nicht mit Wasser von den Säuren trennen, wie dies Conen beim Citronensäuretriäthyläther gelang, sondern muss folgendermaassen verfahren. Unter der Voraussetzung, dass durch das bei der Aetherificirung gebildete Wasser die Aetherbildung an einer bestimmten Grenze einhält, folglich das von Alkohol und wässriger Salzsäure befreite Reaktionsprodukt aus einem Gemenge nicht oder nur zur Hälfte ätherificirter Säure mit dem gewünschten, neutralen Aether besteht, setzt man abermals die gleiche Menge Alkohol zu, leitet von neuem Salzsäure ein, lässt 24 Stunden stehen, trocknet wiederum sorgfältig und destillirt schliesslich im Vacuum. Aus dem verbleibenden Destillationsrückstand kann durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure unter den angegebenen Bedingungen eine weitere Menge Aether gewonnen werden. Zur völligen Reinigung wird der Rohäther einmal der fraktionirten Destillation im stark luftverdünnten Raum unterworfen. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren bis 70 pCt. der berechneten Menge an constant siedendem, säurefreien Aether. Bis jetzt wurden in der Art der Methyl-, Aethyl- und Normalpropyläther der gewöhnlichen Weinsäure, sowie der Methyläther der Traubensäure dargestellt. Alle diese Aether lassen sich in reinem Zustande fast unzersetzt destilliren und reagiren neutral, sobald sie aber mit Wasser in Berührung kommen, ertheilen sie demselben eine stark saure Reaktion.

Rechtsweinsäuredimethyläther, $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$, wird durch Destillation im luftverdünnten Raum zunächst als eine stark lichtbrechende, geruchlose Flüssigkeit von glycerinähnlicher Consistenz und süsslichem Geschmack erhalten, die, sich selbst überlassen, wochenlang im Zustande der Ueberschmelzung verharrt, aber sich dann plötzlich in eine harte, weisse, bei 48° schmelzende Krystallmasse umwandelt. Der feste Aether ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, aus welchem letzteren er sich in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1653.

Rechtsweinsäurediäthyläther, $C_2H_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, bildet eine farblose, träge Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Rechtsweinsäuredinormalpropyläther, $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_2.CH_2.CH_3)_2$, gleichfalls eine farblose Flüssigkeit, die indessen dünnflüssiger als der Aethyläther ist.

In folgender Tabelle sind die Siedepunkte und specifischen Gewichte der drei Aether zusammengestellt.

Name des Aethers	specifisches Gewicht	Siedepunkte			
		Siedepunkt im luftverdünnten Raum			Bei normalem Druck (Quecksilber ganz in Dampf)
		Druck im Apparat	Temp. des Bades	Thermometer bis 70° in D.	
Dimethyläther (flüss.)	b. 15° 1.3403	etwa 23 mm	geg. 210°	163°	280°
Diäthyläther	b. 14° 1.2097	etwa 19 mm	geg. 210°	162°	280°
Dinormalpropyläther	b. 17° 1.1392	etwa 23 mm	geg. 220°	181°	303°

Interessant ist das Verhalten der drei flüssigen Aether gegen das polarisirte Licht. Zu den Beobachtungen diente ein Wild'sches Polaristrobometer mit einer 220 mm langen Röhre. Die Temperatur betrug für alle Messungen 18°, ganz genau konnte sie nicht bestimmt werden, da das zur Verfügung stehende Instrument hierzu nicht eingerichtet war. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Name des Aethers	beob. Ablenkungswinkel	$[\alpha]_D$	M	Differenz
Dimethyläther (flüssig) . .	+ 5.40	+ 2.454	+ 4.369	
Diäthyläther	+ 19.88	+ 9.036 [1])	+ 18.615	14.246
Dinormalpropyläther . . .	+ 30.30	+ 13.773	+ 32.228	13.613

Es scheint demnach, dass bei den drei Rechtsweinsäureäthern die Differenz des molekularen Drehungsvermögens zwischen Dimethyl- und Diäthyläther dieselbe ist, wie die zwischen Diäthyl- und Dinormalpropyläther. Diese Resultate laden selbstverständlich zu einer

[1]) Landolt, l. c., fand + 8.809, hatte aber der Beschreibung nach offenbar kein völlig reines Präparat zur Verfügung.

optischen Untersuchung der homologen Aether anderer optisch aktiver Säuren und Alkohole ein, die bei den Aepfelsäureäthern von dem einen von uns bereits in Angriff genommen wurde. Der Aepfelsäuremethyl- und Aepfelsäureäthyläther drehen stark nach links, die Einführung einer Acetylgruppe in den Aethyläther erhöht das Drehungsvermögen beträchtlich. Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen homologer Aether von optisch aktiven Substanzen wird gleichfalls geprüft werden.

Traubensäuredimethyläther, $C_2H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$, bildet in reinem Zustande eine weisse Krystallmasse, die sich aus Alkohol in monoklinen Krystallen mit augitischer Ausbildung [1]) abscheidet, bei 85° schmilzt und unter gewöhnlichem Druck bei 282° siedet (Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf). Seine Lösung in Alkohol ist optisch inaktiv.

Im Anschluss an diese Aether mögen noch einige Anhydride erwähnt werden, die durch Einwirkung von Säurechloriden aus der Rechtsweinsäure und Traubensäure erhalten wurden.

Diacetylrechtsweinsäureanhydrid, $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2.C_2O_3$, schmilzt nicht ganz scharf von 125—129° (Perkin 126°). In Benzollösung dreht es stark nach rechts. Die wässerige oder alkoholische Lösung des syrupösen Säurehydrates ist linksdrehend, ebenso die des Barium- und des Natriumsalzes.

Dibenzoylrechtsweinsäureanhydrid, $C_2H_2(O.CO.C_6H_5)_2.C_2O_3$ bildet kleine, weisse, in Alkohol, Chloroform und Benzol lösliche Nadeln, die bei 174° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. In Alkalien und Ammoniak löst sich das Anhydrid auf und aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Salzsäure ein weisser, gegen 140° schmelzender Körper gefällt.

Diacetyltraubensäureanhydrid, $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2C_2O_3$, schmilzt bei 122—123° und ist optisch inaktiv, ebenso seine wässerige Lösung.

Die Untersuchung der oben beschriebenen Aether sowie der Anhydride ist noch zu vervollständigen. Ferner werden die Einwirkungsprodukte der Säurechloride auf die neutralen Aether untersucht. Besonderen Werth legen wir auf die Bestimmung der Dampfdichte der Wein- und Traubensäureäther, sowie auf Versuche den Traubensäureäther in Rechts- und Linksweinsäureäther zu zerlegen.

Bonn, 9. Juni 1880.

---

[1]) Privatmittheilung von Hrn. Bodewig.

295. R. Anschütz und J. von Siemienski: Ueber einige Phenanthrenderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung [1]) des einen von uns war eine genauere Untersuchung des Monobromphenanthrens in Aussicht genommen. Damals waren bereits Versuche angestellt worden, um zu einem isomeren Phenanthrol zu gelangen, aber alle Bemühungen, selbst durch schmelzendes Kalihydrat das Brom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, waren vergeblich.

Wir haben neuerdings das Bromphenanthren sulfurirt; von den hierbei gesammelten Erfahrungen soll einiges mitgetheilt werden.

Wird Bromphenanthren mit der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure drei bis vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man beim Eingiessen in Wasser eine klare Lösung, aus der sich beim Zusatz von Kalilauge

Bromphenanthrenmonosulfosaures Kalium, $C_{14}H_8Br.SO_3K$, als weisser Niederschlag abscheidet, der aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in kleinen, weissen Nadeln erhalten wird. Die mit diesem Salze angestellten Verschmelzungsversuche ergaben noch keine glatten Resultate.

Bromphenanthrenmonosulfosaures Silber, $C_{14}H_8Br.SO_3Ag$, entsteht, wenn man die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat zersetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Silbersalz in Form grauweisser, glänzender, luftbeständiger Nädelchen ab, die bei 130° getrocknet und analysirt wurden. Der völligen Zerstörung durch concentrirte Salpetersäure setzen die Bromphenanthrenderivate grossen Widerstand entgegen und es ist nöthig, bei Brom- resp. Schwefelbestimmungen nach Carius 10—12 Stunden auf 320 bis 330° zu erhitzen. Bei dem Silbersalz lässt sich in derselben Menge Substanz Brom, Schwefel und Silber bestimmen, wenn man nach dem Erhitzen mit Salpetersäure von dem Bromsilber abfiltrirt und in dem brom- und silberfreien Filtrat die Schwefelsäure fällt. Die Elementaranalyse liefert nur bei Anwendung von chromsaurem Blei glatte Resultate.

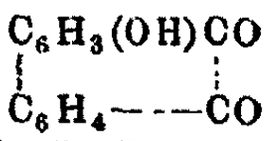
Bromphenanthrensulfosaures Barium, $(C_{14}H_8Br.SO_3)_2Ba$, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der in Wasser fast absolut unlöslich ist.

Die freie Säure ist schwierig ganz rein darzustellen. Jedenfalls bildet sich beim Sulfuriren des Bromphenanthrens ausser der Säure, deren schwer lösliches Kalium-, Silber- und Bariumsalz beschrieben

[1]) Diese Berichte XI, 1217.

wurden, wenigstens noch eine isomere Säure, deren Kaliumsalz leicht löslich in Wasser ist.

Ausser mit Bromphenanthren wurden auch mit dem durch Rehs [1]) bekannt gewordenen Phenanthrol einige Versuche angestellt. Mit der Diazoverbindung der Sulfanilsäure entsteht eine offenbar in die Klasse der Tropaeoline gehörende, rothfärbende Verbindung, die wir noch nicht in analysirbarer Form erhalten haben. Ferner wurde aus dem Phenanthrol ein Körper dargestellt, der wohl ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen darf. Graebe [2]) hatte bekanntlich kurz nach der Entdeckung des Phenanthrens versucht, durch Verschmelzen der Phenanthrenchinondisulfosäure mit Kalihydrat ein Dioxyphenanthrenchinon darzustellen. Dass das auf dem angegebenen Weg nicht gelingen konnte, ist aus späteren Beobachtungen über das Verhalten des Phenanthrenchinons zu Kalihydrat hervorgegangen. Nun ist das Phenanthrenchinon noch energischer gefärbt als das Anthrachinon, es schien fast sicher, dass die Oxyphenanthrenchinone gleichfalls gefärbte Verbindungen sein würden. Thatsächlich zeigt eine aus dem Phenanthrol gewonnene Verbindung, in der der Analyse nach Phenanthrolchinon,



vorliegt, eine intensiv rothgelbe Färbung. Der Körper löst sich in einer warmen Lösung von saurem, schwefligsauren Natron und scheidet sich daraus beim Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid als rothes, amorphes Pulver aus. In Alkalien ist er leicht mit carminrother Farbe löslich. Beim Erhitzen über 200° zeigt der Körper partielle Zersetzung. Durch vorsichtige Sublimation liefert er geringe Mengen rother, dem Alizarin ähnlich sehender Nadeln.

Weitere Versuche in den bezeichneten Richtungen behalten wir uns vor.

Bonn, 9. Juni.

---

296. Arthur Calm und Karl Heumann: Ueber einige Substitutionsderivate des Azobenzols.

(Eingegangen am 5. Juni.)

I. Paradichlorhydrazobenzol und Salzsäure.

Die charakteristische Umlagerung, welche Hydrazobenzol unter dem Einfluss von Säuren erleidet, indem es in das isomere Benzidin

---

[1]) Diese Berichte X, 1252.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 167, 143.

übergeht, ist auch bei verschiedenen substituirten Hydrazobenzolen in analoger Weise beobachtet worden. So geben Metadichlorhydrazobenzol und Metadibromhydrazobenzol die entsprechenden Benzidine, Orthohydrazophenetol liefert Orthodiamidodiphenetol, Metahydrazobenzoësäure geht in Diamidodiphensäure über. In der Parareihe dagegen bietet die Literatur bezüglich ähnlicher Umlagerungen eine auffallende Lücke und doch schien es nicht ohne Interesse, den Verlauf der Reaktion gerade in dieser Reihe näher zu prüfen, weil im Benzidin die Bindung der beiden Benzolkerne an der Parastelle stattfindet.

Wenn der Wasserstoff im Hydrazobenzol an dieser Stelle z. B. durch Chlor ersetzt ist, so würde — wenn überhaupt Säuren auf den Körper eine Wirkung ausüben — eine Umlagerung zu dem Chlorderivat eines Benzidins mit anderer Kohlenstoffbindung führen müssen. Worigo[1]) gab an, dass er aus (Para-) Bromhydrazobenzol kein Benzidin erhalten habe, und das entsprechende Jodsubstitutionsprodukt zersetzt sich nach Gabriel's[2]) Mittheilung beim Kochen mit Salzsäure unter Jodausscheidung. Eine glattere Reaktion war bei chlorirtem Hydrazobenzol zu erwarten.

Paradichlorhydrazobenzol (Schmp. 122°) ist von verschiedenen Chemikern beschrieben worden und lässt sich — ebenso wie das gewöhnliche, nicht chlorirte Azo- und Hydrazobenzol aus Nitrobenzol — leicht durch Digestion des Parachlornitrobenzols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge darstellen[3]), wobei die zur Gewinnung der Azokörper sonst häufig angewandte trockne Destillation wegfällt, welche mit Verlust verbunden ist. Wird verdünnte Lauge benutzt und gelinde erhitzt, so lässt sich die Reaktion bei der Bildung des Azokörpers einhalten, während bei energischerer Einwirkung unter bedeutender Selbsterhitzung die Hydrazoverbindung entsteht. Chloranilin bildet sich bei vorsichtiger Arbeit nur in geringfügiger Menge.

Durch verdünnte Säuren wird Paradichlorhydrazobenzol in der Kälte nicht verändert, beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure verwandeln sich die farblosen Krystalle, oft ohne im Wesentlichen ihre Form zu ändern, in eine gelbe Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform prächtig goldglänzende Krystalle liefert, die mit dem von Heumann[4]) auf verschiedene Weise aus Dichlorazoxybenzol dargestellten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

[2]) Diese Berichte IX, 1405.

[3]) Alexeyeff wandte Zinkstaub, eine kleine Menge Alkali und alkoholische Nitrobenzollösung an. Obige, übrigens nicht von uns herrührende Modification dieses Verfahrens empfiehlt sich ganz besonders zur directen Herstellung von Benzidin, wobei man das gesammte Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt u. s. f.

[4]) Diese Berichte V, 912.

Paradichlorazobenzol identisch sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag ebenfalls genau bei 183° und eine Chlorbestimmung ergab 28.10 pCt. statt 28.29 pCt., wie die Rechnung verlangt.

Die über dem Dichlorazobenzol stehende, saure Flüssigkeit enthielt beträchtliche Mengen von salzsaurem Parachloranilin gelöst, welches durch den Schmelzpunkt der Base (gefunden 70° statt 69—70°) und deren Reaktionen identificirt wurde.

Um zu prüfen, ob die Spaltung eine glatte ist und keine sonstigen Produkte entstehen, wurde die Reaktion quantitativ controlirt.

2.36 g Paradichlorhydrazobenzol lieferten bei etwa viertelstündigem Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure 1.08 g fast völlig reines Dichlorazobenzol, welches beim Umkrystallisiren eine nur ganz wenig unkrystallisirbaren, röthlichen Farbstoff enthaltende Mutterlauge lieferte und alsbald den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die saure Flüssigkeit enthielt 1.61 g salzsaures Parachloranilin.

Die Reaktion besteht also in einer glatten Spaltung des Dichlorhydrazobenzols in Paradichlorazobenzol und Parachloranilin nach der Gleichung:

$$2\begin{matrix} C_6H_4ClNH \\ | \\ C_6H_4ClNH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4ClN \\ \| \\ C_6H_4ClN \end{matrix} + 2\,C_6H_4ClNH_2.$$

	Berechnet		Gefunden
Dichlorazobenzol	1.17		1.08
Chloranilin	1.19		1.25
Angewandtes Dichlorhydrazobenzol	2.36	Summe	2.33.

Paradibromhydrazobenzol (Schmp. 130°) spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in gleicher Weise quantitativ in Paradibromazobenzol (Schmp. 205°) und Parabromanilin (Schmp. 63°).

	Berechnet		Gefunden
Dibromazobenzol	0.79		0.83
Bromanilin	0.80		0.60
Angewandtes Dibromhydrazobenzol	1.59	Summe	1.52.

Eine ganz analoge Spaltung erleidet bekanntlich auch Hydrazobenzol bei trockner Destillation, indem es in Azobenzol und Anilin zerfällt. Vor Kurzem beobachtete auch Andreae [1]), dass Dinitroorthoazophenetol, mit Salzsäure behandelt, kein Benzidinderivat liefert, wie dies bei Orthoazophenetol der Fall ist, sondern in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol zerfällt. Verfasser schliesst mit Recht, dass die negativen Nitrogruppen als Ursache für das Nichtentstehen eines Benzidins anzusehen sind; in unserem Falle kann die Anwesenheit des Chlors an und für sich dagegen nicht wohl als Veranlassung

[1]) J. pr. Ch. N. F. 21, 340.

jener Spaltung betrachtet werden, da es in der Metareihe die Bildung von Benzidinen nicht zu hindern vermag.

Das Nichtentstehen eines Benzidins dürfte dagegen gerade darin begründet sein, dass die Parastelle statt durch Wasserstoff im vorliegenden Falle durch ein negatives Chloratom eingenommen wird, welches fester an den Kohlenstoff gebunden ist und auch die Rolle des Wasserstoffs in einer zu bildenden Amidogruppe nicht zu übernehmen vermöchte.

Von Strecker [1]), Reichenbach und Beilstein [2]) liegen bezüglich des Verhaltens der Meta- und Parahydrazobenzoësäure gegen Salzsäure Angaben über analoge Spaltung in Azo- und Amidosäure vor, doch bezweifelte Griess [3]) die Richtigkeit der Strecker'schen Angabe in Bezug auf die Metasäure, da er bei dieser Reaktion Metadiamidodiphensäure erhielt und hält auch das Zerfallen der Parasäure für nicht wahrscheinlich.

Paradichlorazobenzolmonosulfosäure.

Paradichlorazobenzol lässt sich durch mehrstündiges Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° in eine Sulfosäure verwandeln, welche bei Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsprodukt in hellbraunen Flocken niederfällt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet sie feine, rothgelbe Nadeln, welche in kaltem, viel leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Bei 100° entlässt die Säure nicht ihren ganzen Wassergehalt, erleidet aber schon bei 120° tiefgehende Zersetzung. Da auch beim Trocknen im Exsiccator die Substanz ein missfarbiges Aussehen annahm, so wurde von einer Analyse der Säure Abstand genommen und dafür das in prachtvoll goldglänzenden Blättchen krystallisirende Natriumsalz analysirt. Die bei 130° bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknete Substanz ergab folgende, auf das Salz einer Monosulfosäure $C_{12}H_7Cl_2(SO_3H)N_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	40.79	40.46
H	1.98	2.50
S	9.06	9.16
Cl	20.11	20.07
Na	6.51	6.49

Disulfosaures Natrium würde 14.06 pCt. Schwefel, 15.60 pCt. Chlor, 10.01 pCt. Natrium und 31.64 pCt. Kohlenstoff beanspruchen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 129, 129.
[2]) Ebendas. 182, 150.
[3]) Diese Berichte VII, 1611.

Die Sulfosäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie vermöge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze in kaltem Wasser die meisten Säuren, auch Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Salzen austreibt. Eine wässrige Lösung der Sulfosäure erzeugt z. B. mit Chlornatrium- oder Kaliumnitratlösung sofort flockige Niederschläge, welche die betreffenden Alkalisalze der Sulfosäure darstellen und aus kochendem Wasser leicht krystallisirt erhalten werden können. Auch das Silber- und das Anilinsalz wurden in schönen Krystallen gewonnen. Ebenso wie die von Griess[1]) dargestellte Azobenzolsulfosäure wird auch die chlorirte Säure aus ihrer wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, weshalb bei der Darstellung der Sulfosäure dieselbe durch Wasserzusatz völlig ausgeschieden werden konnte. Essigsäure bewirkt dagegen keine Fällung der wässrigen Lösung.

Salze und andere Derivate der Sulfosäure werden später beschrieben werden.

Nitroderivate des Paradichlorazo- und -azoxybenzols.

Paradichlorazoxybenzol lässt sich nach Heumann[2]) leicht in eine Mononitroverbindung überführen, welche bei 134° schmelzende, blassgelbe Nadeln bildet. Wir versuchten nun dieses chlorirte Mononitroazoxybenzol durch alkoholisches Schwefelammonium zu reduciren, es zeigte sich jedoch, dass bei kalter Digestion mit diesem Reagenz die Nitrogruppe ungeändert bleibt, während der Azoxykörper in chlorirtes, nitrirtes Azobenzol übergeht.

Das Produkt, welches aus der alkoholischen Flüssigkeit auskrystallisirte (oder durch Wasser gefällt und aus Alkohol krystallisirt wurde), bildet blassgelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystallnadeln, welche dem nitrirten Azoxykörper äusserlich völlig gleichen, aber bei 210° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Mononitrodichlorazobenzols, $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2$, übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
C	48.64	48.76	—
H	2.40	2.90	—
Cl	23.98	24.04	23.75.

Es wäre allerdings möglich, dass die Reduktion bis zur Bildung eines Hydrazokörpers fortgeschritten ist, welcher 48.32 pCt. Kohlenstoff, 3.02 pCt. Wasserstoff und 23.82 pCt. Chlor verlangt. Durch die Analyse lässt sich dies nicht bestimmt entscheiden, indess spricht der hohe Schmelzpunkt[3]) ebenso wie die Unveränderlichkeit des Körpers

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 131, S. 89, 154, 208.

[2]) Diese Berichte V, 912.

[3]) Chlor-, Brom- und Jodderivate des Hydrazobenzols schmelzen niedriger als die entsprechend substituirten Azobenzole.

bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure dafür, dass in der That keine Hydrazoverbindung, sondern ein Azokörper vorliegt.

Die Frage liesse sich entscheiden durch Vergleichung des Produktes mit einem aus chlorirtem Azobenzol dargestellten Mononitrokörper, aber trotzdem die Nitrirung des Dichlorazobenzols mit rauchender Salpetersäure in der Kälte und unter bester Abkühlung ausgeführt wurde, entstand dennoch kein Nitroazobenzol, sondern dasselbe Mononitroparadichlorazoxybenzol, welches Heumann durch direktes Nitriren des chlorirten Azoxybenzols früher erhalten hatte. Der Schmelzpunkt des blassgelbe Krystalle bildenden Produktes lag bei 133—134° und der Chlorgehalt desselben wurde zu 22.81 pCt. gefunden statt 22.76, wie die Formel verlangt.

Gleichzeitige Oxydation bei höherer Nitrirung von Azobenzolderivaten ist schon in mehreren Fällen von anderen Chemikern beobachtet worden; immerhin dürfte es erwähnenswerth sein, dass Paradichlorazobenzol so leicht schon in der Kälte zur Mononitroazoxyverbindung nitrirt und oxydirt wird.

Ueber einige andere an der Para-Stelle chlorirte Azobenzolderivate wird später berichtet werden; ausserdem beschäftigen uns Versuche aus mehrfach substituirten Azobenzolen durch Kalischmelze oder ähnliche Reaktionen zu Azophenolen zu gelangen, welche bis jetzt nur auf andere Weise, nicht aber auf diesem so nahe liegenden Wege dargestellt worden sind. —

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

---

297. Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand: Kritik der Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode.

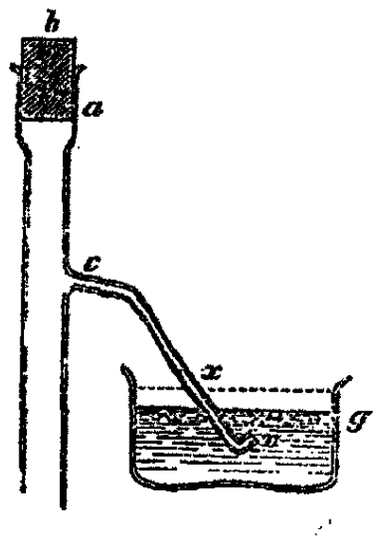
(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dampfdichtebestimmungsmethode, welche von V. Meyer in die Chemie eingeführt wurde, ist schon von verschiedenen Forschern auf die wichtigsten Aufgaben der Wissenschaft geprüft worden; man hat die Leistungsfähigkeit derselben bis auf die höchsten Temperaturen ausgedehnt, und die Tragweite der Resultate, welche man schon errungen, scheint beinahe unermesslich. Man würde dabei vielleicht glauben, dass die Schärfe und Genauigkeit dieser Methode jetzt über jeden Zweifel erhaben sei. Das ist jedoch nicht der Fall.

So viel wir wissen, hat man bisher diese Dampfdichtebestimmungsmethode nur in folgender Weise geprüft: Man hat die Dampfdichte reiner organischer Substanzen mit Hülfe derselben bestimmt und da-

bei Resultate erhalten, welche mit einander, so wie mit den aus den Molekulargewichten theoretisch berechneten ziemlich gut übereinstimmten. In den wenigen Fällen, in denen man die Meyer'sche Methode mit anderen Methoden vergleichen konnte, stimmten die Resultate, besonders bei höheren Temperaturen, wenig überein. Wir erinnern daran, dass Deville und Troost, welche die Dampfdichte des Jods bei hoher Temperatur nach der Dumas'schen Methode bestimmten, gar nichts von der Dissociation des Jodgases wissen, und dass die Versuche von Crafts (und von V. Meyer selbst) mit gasförmigem Chlor die Dampfdichte des Chlorgases normal ausfallen liessen, bei derselben Temperatur, wo die Meyer'sche Methode eine deutliche Dissociation des Chlormoleküls zeigte. Dieser Widerspruch hat V. Meyer veranlasst, die Hypothese aufzustellen, dass nascirendes Chlor bei Glühhitze sich anders verhält, als fertig gebildetes. Als wir in einer Reihe von Versuchen die Dampfdichte wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure untersuchten, um den Einfluss kleiner Wassermengen auf den Gaszustand dieser Säuren genau festzustellen, hatten wir Gelegenheit, die Meyer'sche Methode mit der Dumas'schen zwischen den Temperaturgrenzen 100—214° C zu vergleichen. Die Modification der Dumas'schen Methode, durch die wir die möglichst grösste Genauigkeit zu erreichen suchten, wird im folgenden Aufsatz beschrieben werden. Die Bestimmungen nach der Meyer'schen Methode wurden in der Hauptsache nach den Angaben des Erfinders ausgeführt und nur folgende Abänderung gemacht.

Bei dem Aufsetzen des Stopfens entschlüpfen bekanntlich einige Gasblasen aus dem Entbindungsrohr des Meyer'schen Apparates, welche nicht in dem Messcylinder aufgefangen und mitgerechnet werden dürfen. Diesen Uebelstand haben Crafts und Lothar Meyer durch gewisse Vorrichtungen beseitigt, welche erlauben, die Substanz in den Apparat hineinzuwerfen, ohne vorher den Stopfen wegzunehmen. Wir fanden hierzu ein einfacheres Mittel. In dem Entbindungsrohr *c*, welches sehr eng ist, wird das Wasser zufolge der Capillarität hinaufgezogen bis *x*. Wählt man jetzt das Röhrenstück *a*, sowie den Stopfen *b* möglichst klein, so gelingt es leicht, das Niveau des Wassers in dem äusseren Gefäss *g* so zu reguliren, dass beim Aufsetzen des Stopfens *b* das Wasser im Entbindungsrohr *c* von *x* gerade bis an die Mündung *v* zurückgetrieben wird, ohne dass irgend eine Blase austritt. Dadurch wird es möglich den Stopfen *b* augenblicklich aufzusetzen, nach dem man das Röhrchen mit der Substanz in den Apparat hineingeworfen hat, ohne



sich dabei einer willkürlichen Correktion für die Luftverdrängung des Stopfens zu bedienen.

In einer Reihe von Versuchen bestimmten wir die Dampfdichten von wasserfreier und wasserhaltiger Essig- und Ameisensäure und von reinem Wasser und Benzol (aus Benzoësäure) bei genau denselben Temperaturen zugleich mit dem Meyer'schen Apparat und nach der von uns abgeänderten Dumas'schen Methode. Die Flüssigkeiten wurden in kleinen Kugeln von dünnem Glas eingeschmolzen. Vor dem Versuch wurde die äusserste Spitze abgebrochen und die Kugel mit dem Stiel voran rasch hineingeworfen. Als wir die Versuche nach der Meyer'schen und der Dumas'schen Methode unmittelbar nach einander in dem Dampf derselben siedenden Flüssigkeit (Wasser, Toluol, Terpentin, Anilin, Nitrobenzol) ausführten, beobachteten wir, dass jene (Meyer's Apparat) immer kleinere und weniger übereinstimmende Dampfdichten ergaben als diese (Dumas' Verfahren).

Reines Benzol, theoretische Dichte = 2.695.

	V. Meyer's Methode	Dumas' Methode
Wasserdampf = 99.95° C.	I = 2573	I = 2.768
Wasserdampf = 99.95° C.	II = 2.662	II = 2.771
Toluoldampf = 111.5° C.	I = 2.627	I = 2.740
Toluoldampf = 111.7° C.	II = 2.553	II = 2.718

Das Benzol war aus reiner Benzoësäure dargestellt und vollkommen rein (Kochpunkt 79.8° C bei 728 mm). Nach der ersten Reihe von Versuchen (Meyer's Methode) würde also reines Benzol schon 20° oberhalb seines Siedepunktes eine kleinere Gasdichte als die theoretische haben. Die Dumas'sche Methode zeigt dagegen, dass reines Benzol auch 30° oberhalb des Siedepunktes die theoretische Dichte noch nicht vollkommen erreicht hat. Noch grössere Differenzen der beiden Methoden erhielten wir bei der Bestimmung der Dampfdichten von Ameisensäure und Essigsäure.

$HCOOH$ Schmelzp. + 8.43° C; Kochp. = 100.5° C bei 749 mm
CH_3COOH - + 16.70° C; - = 117.6° C - 749 mm.

Ameisensäure.

Im Dampf von	Temperatur	Meyer's Methode	Temperatur	Dumas' Methode
Toluol . .	111.78°	2.039	111.78°	2.379
	112.5°	1.849	111.5°	2.387
	112.5°	1.874		
Terpentin. .	160.5°	1.687	161.0°	1.824
	161.0°	1.692		1.809
		1.526		1.625
Nitrobenzol .	214.0°	1.540	214.0°	1.630
		1.550		1.622

Essigsäure.

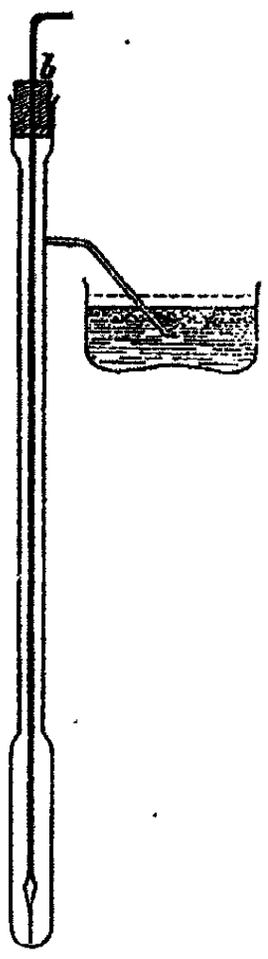
Im Dampf von	Temperatur	Meyer's Methode	Temperatur	Dumas' Methode
			157.5°	2.747
Terpentin . .	161.2°	2.492	160.9°	2.640
			161.1°	2.620
		2.127		
Nitrobenzol . .	214.0°	2.130	214.0°	2.229
		2.040		2.217

Die Resultate nach der Dumas'schen Methode stimmen mit den Angaben von Bineau, Cahours u. A. sowie mit den aus der Gastheorie berechneten Zahlen von W. Gibbs beinahe vollkommen überein. Die Meyer'sche Methode giebt bei jeder Temperatur zu kleine Werthe der entsprechenden Dampfdichten.

Wir schliessen daraus, dass die Meyer'sche Methode eine constante Fehlerquelle einschliessen muss.

Jeder feste oder flüssige Körper condensirt auf sich bei gewöhnlicher Temperatur eine nicht unbeträchtliche Menge von atmosphärischer Luft, welche bei erhöhter Temperatur ganz oder theilweise abgegeben wird. Diese Luft wird in dem Dampfdichtebestimmungsapparat von V. Meyer, je nach der Temperatur desselben, theilweise oder ganz freigemacht und erhöht das Volumen der Luft oder des Stickstoffgases im Messcylinder. Wir müssen folglich auf einen zweifachen Fehler in dem Resultat aufmerksam sein.

I. Die Luftcondensation an der Oberfläche der Glas-, Porzellan- oder Platinhülle, in der die Substanz eingeschlossen ist. Crafts und Meyer haben schon auf diese Fehlerquelle aufmerksam gemacht. Sie fanden, dass dieselbe mehr als 1 ccm betragen kann. Diese Angabe bezieht sich ohne Zweifel auf Versuche bei ziemlich hoher Temperatur, denn nach unserer Erfahrung ist dieser Fehler, wenn man Glashüllen anwendet und zwischen 100° bis 214° arbeitet, sehr klein. Derselbe kann ausserdem sehr leicht corrigirt werden. Als wir leere Glaskugeln von ganz derselben Grösse wie diejenigen, welche mit Essigsäure und Ameisensäure gefüllt wurden, in den Apparat hineinwarfen, erhielten wir zwischen 100—214° nur eine Entwickelung von 3—4 Blasen. Um denselben sicher zu entgehen, benutzten wir die folgende Vorrichtung. Die Glashülle, welche die Flüssigkeit enthielt, war an einen langen Glasstab angelöthet. Der Stab ging luftdicht durch den Stopfen *b*. Als die Temperatur des Meyer'schen Apparates sich vollkommen constant zeigte, wurde die feine Spitze der Glashülle durch Drehen des Glasstabes abgebrochen. Wenn die Meyer'sche Methode keinen anderen Fehler als die Luftcondensation der Glashülle enthielte, so würde man mit diesem Verfahren ein vollkommen exaktes Resultat erhalten, denn Glasstab und Glashülle hatten hier schon längst die Temperatur der siedenden Flüssigkeit angenommen und konnten weiter keine Luft abgeben; das Experiment verläuft bei geschlossenem Apparat und die Gasentwickelung wird nur durch eine geringe Drehung des Glasstabes oberhalb des Stopfens hervorgerufen; mit einem Wort: sämmtliche Versuchsfehler sind ausgeschlossen. Dennoch war das Resultat sehr wenig verschieden von dem früheren.



Dampfdichte von Ameisensäure im Toluoldampf 111.5° C.

	I. Meyer's Methode, gewöhnliches Verfahren.	II. Meyer's Methode mit Ausschluss der Versuchsfehler.	III. Dumas' Methode.
1)	2.039	1.966	2.379
2)	1.849	1.976	2.387
3)	1.874.		

II. Der Hauptfehler muss also die Luftcondensation der Substanz sein. Dieser Fehler kann leider nicht corrigirt werden, denn organische Flüssigkeiten absorbiren in sehr verschiedenem Grade Luft:

Benzol z. B. weniger als die fetten Säurehydrate. Dass die Methoden von Meyer und von Dumas im letzten Fall so sehr verschiedene Resultate gegeben, hat aber noch einen anderen Grund. Bei dem Dumas'schen Verfahren existirt der genannte Fehler bekanntlich nicht, alle Luft wird durch das Kochen ausgetrieben, und das Gefäss wird mit reinem Dampf gefüllt zugeschlossen. Bei dem Verfahren von Meyer wird der Dampf der Essigsäure oder Ameisensäure in einer Atmosphäre von trockner Luft oder Stickgas entwickelt. Wir wissen durch die Untersuchungen von Playfair, sowie von Naumann, dass durch Einwirkung eines permanenten Gases die Dampfdichte der Säurehydrate sich der normalen nähert. Deshalb erscheint der Unterschied der beiden Methoden noch grösser bei den Säurehydraten als beim Benzol.

Dagegen müssen wir darauf aufmerksam machen, dass wir bis jetzt die Methode von V. Meyer unter den günstigsten Bedingungen geprüft haben. Flüssige Substanzen absorbiren viel weniger Luft als feste, pulverförmige Körper. Die Dampfdichte flüssiger Substanzen kann nach unserer Erfahrung sehr bequem mit Meyer's Apparat annähernd bestimmt werden; sollen feine Unterschiede entdeckt oder das Vorhandensein von anomalen Dichten oder Quantitäten, welche als Grundlage gastheoretischer Berechnungen dienen sollen, festgestellt werden, dann glauben wir freilich, dass man sich unbedingt und ausschliesslich der Dumas'schen Methode bedienen muss, welche principiell richtig ist und keine Fehlerquelle einschliesst. Dieselbe erlaubt auch, wenn man entweder die thermostatische Modification von R. Bunsen, oder das von uns in dem folgenden Aufsatz beschriebene Verfahren benutzt, einen hohen Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Wenn man aber die Dampfdichte pulverförmiger, fester Körper mit V. Meyer's Apparat bestimmt, so muss man auf die grosse Luftcondensation derselben aufmerksam sein. Als wir ein kleines, offenes Glasrohr mit 0.153 g trockenem Eisenoxyd in den Meyer'schen Apparat bei 185° [Anilindampf] hineinwarfen, beobachteten wir eine Gasentwickelung von 1.2 ccm. Trocknes Platinchlorür, welches gut ausgewaschen und nachher bei 230° C. mehrere Tage lang getrocknet worden war, gab folgendes Resultat:

Glashülle = 0.1693 g $PtCl_2$ = 0.1441 -	entwickelte bei 214° = 0.96 ccm Luft
Glashülle = 0.1454 g $PtCl_2$ = 0.1194 -	- - - = 0.73 - -

Als die kleinen Glasröhren leer eingeworfen wurden, entwickelten sie nur 2—3 Luftblasen = etwa 0.1 oder 0.15 ccm. Der Fehler, den wir eben besprochen, würde bei noch höherer Temperatur viel grösser werden, denn es ist unzweifelhaft, dass ein pulverförmiger Körper bei 185° oder 214° nur einen kleinen Theil seiner Luft abgiebt, und dieses Luftvolumen muss beträchtlich auf das Resultat einwirken,

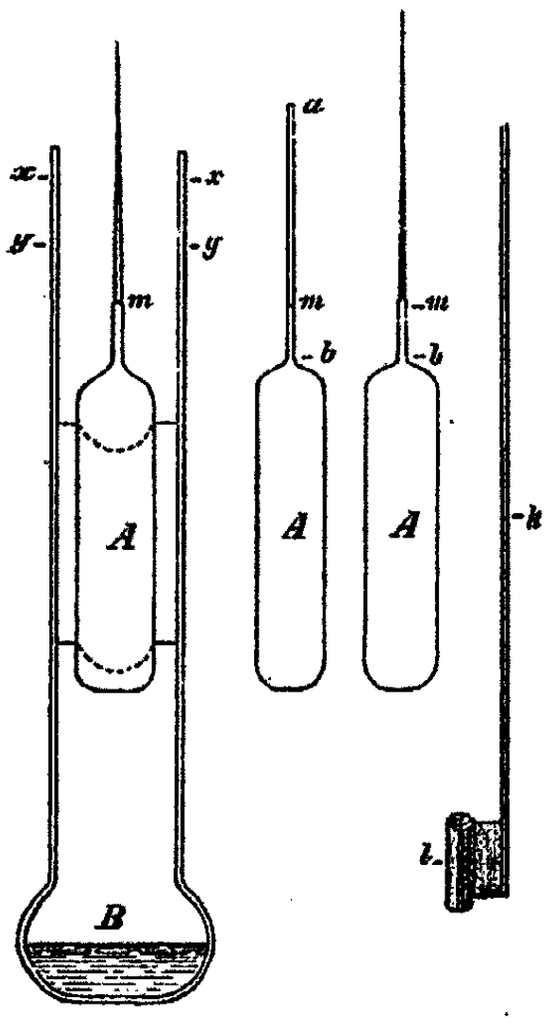
besonders, da das gesammte Volumen, welches bei den Meyer'schen Bestimmungen entwickelt wird, etwa 13—25 ccm beträgt.

Wir wünschen nicht die Tragweite unserer Erfahrungen über die Grenzen, bei denen unsere Experimente angestellt wurden, auszudehnen, obschon dieselben Fehler, welche wir hier besprochen, bei höherer Temperatur gewiss noch mehr auf die Resultate einwirken müssen. Wir gestehen, dass die Methode von V. Meyer die bequemste und leichteste von allen ist, aber wir sind überzeugt, dass die Entscheidung der wichtigsten Streitfragen der Methode von Dumas als der einzig im Princip und Praktik richtigen vorbehalten sein wird. Wenn man umgekehrt Zahlen, welche einmal durch Dumas' Methode festgestellt sind, nach den Angaben der Meyer'schen Methode abändern wollte, so würde man einfach eine fehlerfreie Methode durch eine weniger richtige ersetzen.

---

298. Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand: Anwendung der Dumas'schen Methode zur Untersuchung des Gaszustandes wasserfreier und wasserhaltiger Ameisensäure und Essigsäure.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)



In dem folgenden Verfahren haben wir die ausserordentliche Schärfe der sogenannten thermostatischen Methode von R. Bunsen mit der Einfachheit der Methode von V. Meyer zu vereinigen gesucht. Im Princip ist unser Verfahren identisch mit der Dumas'schen Methode. Ein Gefäss *A* von 115—140 ccm Inhalt wird genau gewogen, nachdem es einmal mit trockener Luft, das andere Mal mit dem trocknen Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden ist.

Das Gefäss *A* wird von einer weiten, aber sehr dünnen Glasröhre (am besten von einer grossen Proberöhre) geblasen, nachdem man daran das Röhrenstück *ab* angelöthet hat. *A* wird mit ausgekochtem Wasser bis

an den Feilstrich *m* gefüllt und gewogen. Dann wird das Wasser entfernt und durch eine haarfeinausgezogene Röhre, welche bis an den Boden von *A* reicht, trockne Luft in demselben eingeleitet. Durch Wägen von *A* erhält man das Gewicht des Wassers und folglich das Volumen des Gefässes bis an die Marke *m* bei gewöhnlicher Temperatur. Dann wird das Rohr bei *m* capillar ausgezogen. Man fertigt zugleich eine zweite, vollkommen ähnliche Röhre, welche als Tara dienen soll, und zweckmässig einige Decigramme leichter ist als *A*. Wir bezeichnen die Tara mit A_1. *A* und A_1, welche nur annähernd gleich gross sein müssen (das Volumen von A_1 braucht man nicht einmal zu kennen), werden jetzt auf die Schalen einer empfindlichen Wage gelegt und das Gleichgewicht genau durch Gewichte hergestellt. Temperatur und Barometerstand werden abgelesen und A_1 an der äussersten Spitze zugeschmolzen. Da das Volumen von *A* vorher bekannt ist, berechnet man leicht das Gewicht des luftleeren Gefässes. *A*, welches immer noch trockne Luft enthält, wird dann mit feinen Kupferdrähten in der Mitte eines Meyer'schen Mantelrohres *B* aufgehängt, indem es ringsum von den Dämpfen irgend einer kochenden Flüssigkeit (z. B. Wasser, Toluol, Nitrobenzol u. s. w.) umgeben wird. Wenige Minuten, nachdem die Dampfsäule über die Marke *m* gestiegen, hat die Luft in *A* vollkommen die Temperatur des siedenden Dampfes angenommen. Die Spitze des Capillarrohres an *A* wird dann mit einer Stichflamme zugeschmolzen und das Gefäss aus dem Dampf genommen, mit Alkohol abgewaschen, getrocknet und mit aufgelegter Tara gewogen.

Nach dem Wägen wird die Spitze des Capillarrohres mit einem Diamant abgeschnitten und aufbewahrt. In *A* wird jetzt eine hinreichende Quantität der zu bestimmenden Flüssigkeit aufgesogen und das Gefäss dann wie vorher in dem Dampf der Flüssigkeit in *B* erhitzt. Die Luft in *A* und die überschüssige Flüssigkeit wird als ein feiner Regen aus dem Capillarrohr getrieben; sobald in *A* nun trockner Dampf von der Temperatur der Umgebung vorhanden ist, bildet sich ein ruhiger Faden von Flüssigkeit in dem herausragenden Theil des Capillarrohres, welches das Dampfvolumen in *A* vollkommen von der äusseren Luft absperrt, wenn man auch das Experiment stundenlang fortsetzen wollte. In Wirklichkeit braucht man aber nur einige Minuten das Erhitzen fortzusetzen, nachdem der Flüssigkeitsfaden sich gebildet hat, was geschieht, sobald die Dampfsäule in dem Mantelrohr *B* über *m* gestiegen ist. Jetzt muss die Sperrflüssigkeit entfernt werden. An den Kupferdraht *k* ist entweder ein durchbohrtes, massives Metallstück *l* oder ein Cylinder aus zusammengerolltem Platinblech gelöthet. Dieses wird geglüht und über das Capillarrohr geschoben, wobei die Flüssigkeit in dem Rohr verdampft. Diese Operation wird mehrfach wiederholt, bis keine Spur eines Fadens sichtbar ist.

Dann wird die Spitze von A zugeschmolzen. Dabei sind einige Vorsichtsmassregeln nothwendig. Das Erhitzen von B muss sehr ruhig geschehen, so dass der Dampf nicht über die Mündung des Mantelrohrs steigt. Der obere Theil desselben, xy, ist deshalb entweder in einem massiven, eisernen Bügel eingesetzt oder auch ringsum berusst, wodurch die Wärme leichter ausstrahlt und die Condensation des Dampfes erleichtert wird. Der Cylinder darf nicht glühend über das Capillarrohr geschoben werden, weil alsdann der Dampf in B sich leicht entzündet. Beim Zuschmelzen von A deckt man die Oeffnung von B mit einem Schirm von durchbohrtem Eisenblech zu, ebenfalls um den Dampf nicht anzuzünden, und bläst mit der Stichflamme die capillare Spitze rasch zu. Vor dem Wägen wäscht man das Tararohr A_1 ebenso wie A mit Alkohol und trocknet sie mit feiner Leinwand. Die Gefässe müssen vor dem Wägen 20—30 Minuten in der Wage liegen bleiben. Die Mengen von Luft und Dampf, welche bei einer bestimmten Temperatur in A enthalten sind, werden in dieser Weise leicht ermittelt und das specifische Gewicht des Dampfes bestimmt, ohne andere Versuchsfehler als diejenigen, welche auf die Wägung beruhen und ausserordentlich minimal sind. Mit diesem Verfahren wurde die Dampfdichte des Wasser in siedendem Nitrobenzol bei 214° C. zu

1) = 0.620 2) = 0.624

gefunden. Aus dem Gewicht der bei dieser Temperatur in A eingeschlossenen Luft lässt sich die Versuchstemperatur leicht berechnen. Will man Controlbestimmungen mit derselben Flüssigkeit ausführen, so braucht man nur die zugeschmolzene Spitze von A abzuschneiden und eine neue Quantität von Flüssigkeit in A einsaugen zu lassen. Die abgebrochenen Spitzen werden immer zugleich mit A gewogen. Nur wenn man mit demselben Rohr die Dampfdichte einer anderen Flüssigkeit bestimmen will, muss man ein neues Rohr ab an A löthen und das Verfahren von vorne wiederholen. Durch vergleichende Versuche überzeugten wir uns, dass dieses Verfahren vollkommen ebenso genau ist als die thermostatische Methode von Bunsen. Die grosse Schwierigkeit das Thermostat mehrere Stunden bei constanter Temperatur zu halten, wird durch die ausgezeichnete Erhitzungsmethode von V. Meyer beseitigt; das Zuschmelzen des Capillarrohres ist dem Zuschliessen mit Gummistopfen, welche von gewissen Dämpfen (z. B. der Essigsäure) angegriffen werden, unbedingt vorzuziehen, und der ganze Versuch ist in wenigen Minuten ausgeführt. Nur deshalb, weil dieses Verfahren, welches im Princip nichts neues enthält, praktisch leichter als irgend eine andere Methode (mit Ausnahme der Meyer'schen) auszuführen ist, und schärfere Resultate als alle übrigen (mit Ausnahme der thermo-

statischen Methode von Bunsen) giebt, haben wir es den Chemikern empfohlen. Die folgenden Dampfdichten sind danach bestimmt.

Ameisensäure:

a) 100 Theile wasserfreies Hydrat $HCOOH$ + 0 pCt. H_2O
(Schmpkt. = + 8.43° C.) Kochpkt. = 100.5° C.

b) 100 Theile wasserfreies Hydrat $HCOOH$ + 1.262 pCt. H_2O
Kochpkt. = 101—101.5° C.

c) 100 Theile wasserfreies Hydrat $HCOOH$ + 2.028 pCt. H_2O
Kochpkt. = 101.2—101.5° C.

d) 100 Theile wasserfreies Hydrat $HCOOH$ + 10.579 pCt. H_2O
Kochpkt. = 105.3—105.4° C.

Erhitzt im Dampf von	Temperatur	*a* reines Hydrat	Temperatur	*b* 100 HCOOH + 1.262 pCt. H_2O	Temperatur	*c* 100 HCOOH + 2.02 pCt. H_2O	Temperatur	*d* 100 HCOOH + 10.58 pCt. H_2O
Toluol	111.50°	= 2.387	111.1°	= 2.215	111.1°	= 2.193	—	—
	111.78°	= 2.379	—	—	111.0°	= 2.189	—	—
Terpentin	160.00°	= 1.824	161.0°	= 1.705	—	—	161.00°	= 1.480
	160.00°	= 1.809	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol	214.00°	= 1.625	214.0°	= 1.584	—	—	214.00°	= 1.428
	214.00°	= 1.630	—	—	—	—	—	—
	214.00°	= 1.622	—	—	—	—	—	—

Essigsäure.

α) 100 Theile wasserfreies Hydrat CH_3COOH + 0 pCt. H_2O
(Schmpkt. = + 16.0° C.) Kochpkt. = 117.1° C.

β) 100 Theile wasserfreies Hydrat CH_3COOH + 1.130 pCt. H_2O
Kochpkt. = 114.9—115.1° C.

γ) 100 Theile wasserfreies Hydrat CH_3COOH + 1.945 pCt. H_2O
Kochpkt. = 115.1° C.

δ) 100 Theile wasserfreies Hydrat CH_3COOH + 8.414 pCt. H_2O
Kochpkt. = 108.5—109.0° C.

Erhitzt im Dampf von	Tempe-ratur	α reines Hydrat	Tempe-ratur	β 100 $C_2H_4O_2$ + 1.13 pCt. H_2O	Tempe-ratur	γ 100 $C_2H_4O_2$ + 1.915 pCt. H_2O	Tempe-ratur	δ 100 $C_2H_4O_2$ + 8.414 pCt. H_2O
Terpentin . .	157.5°	= 2.747	161.0°	= 2.527	160.8°	= 2.501	160.5°	= 2.298
	160.9°	= 2.640	160.1°	= 2.570	—	—	—	—
	161.1°	= 2.620	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol .	214.0°	= 2.229	214.0°	= 2.140	—	—	214.0°	= 2.122
	214.0°	= 2.217	214.0°	= 2.157	—	—	—	—

Die Kochpunkte sind sämmtlich bei 749 mm bestimmt. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt der Kochpunkt bei der Ameisensäure und sinkt bei der Essigsäure. Der Wassergehalt bewirkt eine Verminderung der Dampfdichte der Hydrate. Weitere Schlussfolgerungen behalten wir einem künftigen Aufsatze, in dem wir das gesammte physische Verhalten der Hydrate besprechen wollen, vor.

---

299. V. Wartha: Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der temporären Härte des Wassers.

(Eingegangen am 5. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bestimmung der im Wasser gelösten, alkalischen Erden hat schon Mohr[1]) die Titrirung mit Normalsalzsäure, und als Indicator Cochenilletinctur empfohlen. Viel schärfer gelingt es, den Neutralisationspunkt zu treffen, wenn man die Titrirung in einer Silber- oder versilberten Argentanschale kochend heiss vornimmt, und als Indicator Alizarinlösung, Campecheholzextrakt oder den gereinigten Lackmusfarbstoff benutzt. Im Laboratorium wird man sich natürlich immer an die Form der Methode halten, die die unzweifelhaft genauesten Resultate giebt, wenn auch gewisse Manipulationsschwierigkeiten damit verbunden sind. Anders verhält sich die Sache, wenn es sich darum handelt auf Reisen, im Lager u. s. w. möglichst viel Wasserproben in

[1]) Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethode, 3. Auflage, S. 99.

möglichst kurzer Zeit zu untersuchen, und zwar an Ort und Stelle. Ich habe nun versucht eine Methode zu finden, um die Alkalität eines Wassers bei Anwendung von nur 10 ccm desselben mit Hülfe einer einzigen Flüssigkeit innerhalb weniger Minuten bei gewöhnlicher Temperatur fast ebenso genau zu bestimmen, als dies mit den bisherigen Methoden der Fall ist.

Zur Ausführung dieses Versuches bedient man sich einer etwa 30 bis 40 cm langen, an einem Ende rund abgeschmolzenen Röhre, an der eine untere Marke den Rauminhalt von 10 ccm bezeichnet. Von dieser Marke an gegen die Mündung ist die Röhre in 0.1 ccm getheilt.

Zur Bestimmung der temporären Härte füllt man nun die Röhre bis zur unteren Marke mit dem zu untersuchenden Wasser und setzt ein kleines Stückchen, vorher mit Campecheholzextrakt getränkten und nachher wieder getrockneten Filtrirpapiers hinzu, wodurch das Wasser eine violette Färbung erhält. Hierauf fügt man nun aus einer Tropfflasche so lange Hundertstel-Normalsalzsäure hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit sich mehr dem Orange nähert. Man schliesst hierauf das Rohr mit dem Daumen und schüttelt tüchtig durch. Das Schütteln ersetzt das Kochen vollständig. Der grösste Theil der Kohlensäure entweicht und die Flüssigkeit wird wieder roth. Man kann auch die Entfernung der Kohlensäure durch Hineinblasen in das Glasrohr nach jedem Schütteln befördern. Man setzt nun wieder Säuren hinzu, schüttelt abermals und wird nun dieselbe Erscheinung wie früher, aber weit schwächer beobachten, und zwar so lange bis der nächste Tropfen der Säuren die Farbe der Flüssigkeit in ein helles Citronengelb umwandelt. Bei ganz geringer Uebung ist dieser Punkt mit grosser Schärfe zu treffen. Die Ablesung der verbrauchten Kubikcentimeter von Normalsäuren findet an dem Schüttelrohre selbst statt. Man sieht, dass man zur Ausführung dieses Versuches nur eine Messröhre, ein Fläschchen mit Hundertstel-Normalsäure und ein Stückchen mit Campecheholzextrakt getränkten Filtrirpapiers mit sich zu führen hat, um bei Gelegenheit eines Spazierganges den alkalischen Grad einer ganzen Reihe von Quellen oder Brunnen bestimmen zu können. Was nun die Berechnung der Versuchsdaten betrifft, so kann man die verbrauchte Menge von Normalsalzsäuren entweder auf kohlensauren Kalk oder auf chemisch gebundene Kohlensäure umrechnen. Ich schlage aber der Einfachheit wegen vor, die Alkalität eines Wassers durch die Anzahl Kubikcentimeter von Hundertstel-Normalsäurelösung zu bezeichnen, die man zur Neutralisation von 10 ccm benöthigt. Diese Zahl bleibt dieselbe, wenn man nach der früheren Methode 100 ccm mit Zehntel-Normalsäurelösung titrirt.

Die Alkalität eines Wassers ist nicht nur bedingt durch den Gehalt von gelöstem Calcium- und Magnesiumcarbonat, sondern auch von Alkalicarbonat und Alkalisilicat. Gerade den Gehalt an letzteren

Bestandtheilen hat man bis jetzt bei der Beurtheilung der natürlichen Wässer zu wenig berücksichtigt. Ich glaube, dass der alkalische Grad eines Wassers auch vom hygienischen Standpunkte aus sehr der Beachtung werth ist, da derselbe nicht nur eine wichtigere Funktion zur Beurtheilung der Güte eines Trinkwassers bildet, sondern auch viel exakter und leichter zu bestimmen ist, als das specifische Gewicht so sehr verdünnter Flüssigkeiten, das man hie und da zu einer, wenn auch nur oberflächlichen Beurtheilung eines Trinkwassers empfohlen hat. Es ist natürlich, dass das Grundwasser desto mehr alkalische Erden löst und desto energischer auch die im Boden befindlichen Alkalisilicate aufschliessen kann, je reicher an Kohlensäure die mit dem Wasser in Berührung kommende Grundluft ist. Da nun diese Kohlensäure fast ausschliesslich von zersetzten organischen Substanzen herrührt, so ist es klar, dass die Bestimmung der Alkalität in den meisten Fällen (abgesehen von den Mineralquellen) einen Schluss zu ziehen erlaubt auf den Ursprung resp. die Güte des betreffenden Grundwassers. Ich habe gefunden, dass die Alkalität von denjenigen Brunnenwässern, die wir hier in Budapest als gut bezeichnen, und die sich durch geringen Chlor- und Ammoniakgehalt auszeichnen, zwischen 3 und 6° schwanken, während dieselben bei ammoniak- und chlorreichen bis 15° steigen. Diese Wässer werden von der Bevölkerung als schlecht bezeichnet und nur im Nothfalle getrunken.

Die Wichtigkeit einer einfachen Bestimmungsmethode der temporären Härte, als Beitrag zur Statistik des Wassers, geht auch aus der interessanten Arbeit von W. Weith [1]) hervor, die in dem Satze kulminirt, dass unter sonst gleichen Bedingungen der Kalkgehalt der Gewässer einen Maassstab abgebe für dessen Fischgehalt. Es wäre nun ausserordentlich wichtig möglichst viel Daten aus grossen Stromgebieten zu erhalten, um diesen Satz zu bestätigen. Auch für Reisende in fernen, unwirthlichen Gegenden, aus denen das Mitschleppen von Wasserproben fast zur Unmöglichkeit gehört, ist es wichtig, die Alkalität möglichst vieler Gewässer auf eine einfache Weise zu untersuchen, um auf diese Weise oft geologisch wichtige, interessante Daten zu erhalten. So hat, um nur ein Beispiel zu erwähnen, der Geologe Hr. Ludwig Lóczy auf seiner letzten Reise im nördlichen China und Thibet auf mein Ersuchen, die von mir angegebene Bestimmungsmethode der temporären Härte häufig angewendet und unter Anderem das höchst interessante Resultat gefunden, dass der in der ungefähren Höhe von 10000 Fuss gelegene, den Bodensee an Oberfläche vielmals übertreffende und sehr fischreiche Ku-ku-norsee eine so hohe

[1]) W. Weith, chemische Untersuchung schweizerischer Gewässer in Rücksicht auf deren Fauna. Internationale Fischereiausstellung in Berlin 1880.

Alkalität besitzt, dass 10 ccm desselben nahezu 30 ccm Hundertstel-Normalsäure zur Neutralisirung bedürfen.

Um einige Beispiele anzuführen, erwähne ich, dass
100 ccm vom filtrirten Donauwasser, geschöpft am 14. März 1877, 3.3 ccm Zehntel-Salzsäurelösung verbrauchten;
am 28. März hat das Donauwasser, bei rapider Steigung, nur 2.2 ccm verbraucht.

Um den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Alkalität des Wassers festzustellen, erhitzte ich Wasser in einem vollständig gereinigten eisernen Kessel, bis das Manometer successive bis 4 Atmosphären stieg.

100 ccm des ursprünglichen Wassers benöthigten zur vollständigen Neutralisation 7.5 ccm Zehntel-Normalsalzsäure; Alkalität daher 7.5°.

Auf 100° C. erhitzt, fiel die Alkalität auf . . . = 2.9°.
Bei dem Druck von 1 Atm. geschöpfte Probe auf = 1.7°,
- - - - 2 - - - - = 1.0°.
- - - - 3 - - - - = 0.6°,
- - - - 4 - - - - = 0.45°.

Bei 3 Atmosphären färbte sich die Probe mit Alizarin schon etwas violett, ein Zeichen, dass die Kohlensäure des Wassers das metallische Eisen der Kesselwand angriff. Bei 4 Atmosphären war die violette Farbe der Lösung höchst intensiv, wie es nur bei sehr eisenoxydulreichen Mineralwässern beobachtet werden kann.

300. Theodor Wilm: Zur Chemie der Platinmetalle.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem erlaube ich mir in Kurzem einige Resultate mitzutheilen, welche im Anschluss an eine fabrikmässige Scheidung der Platinerze während einer längeren Arbeit über Platinmetalle und Verarbeitung von Platinrückständen erhalten wurden. — Das Material, welches mir durch besonders günstige Verhältnisse in sehr grossem Maasse zu Gebote stand, bildete das Filtrat, welches nach Ausfällung der weitaus grössten Menge des Platins mit Salmiak, nach dem von v. Schneider [1]) stammenden und von ihm in Bunsen's Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren der Darstellung von reinem Platin erhalten wird und neben wechselnden Mengen von Platin sämmtliche andere Beimengungen des Erzes, oder des in Arbeit genommenen, rohen und alten Platins, der Abfälle u. s. w. enthält.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 261; Zeitschr. f. Chem. 1868, 182; Jahresber. 1867, 314 (854).

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIV. DE PARIS ORSAY

Nach den ausgezeichneten Resultaten, welche das genannte Verfahren, das bei dieser Gelegenheit zum ersten Male im Grossen angewandt war, ergeben hatte, entschloss ich mich vor Allem für die Gewinnung des reinen Palladiums des von v. Schneider in seiner Abhandlung über Platin (s. loc. cit.) angeführten und von Bunsen vorgeschlagenen Weges zu bedienen, welcher darin besteht, dass die mit Zink aus dem Filtrat von Platinsalmiak gefällten Metalle mit Salpetersäure behandelt werden, wodurch nur Palladium und Kupfer in Lösung gehen sollen; die durch Abdampfen vom Ueberschuss der Säure befreite, salpetersaure Lösung beider wird mit Quecksilber geschüttelt und dadurch nur Palladium ausgeschieden, welches, nachher durch Glühen vom Quecksilber befreit, leicht rein erhalten werden soll. — Ausser dieser kurzen Notiz konnte ich bis jetzt nichts Ausführlicheres in der Literatur über diese einfache Trennungsmethode ausfindig machen. Die nach dem eben beschriebenen Verfahren oder durch direktes Schütteln des Filtrats vom Platinsalmiak erhaltenen, amalgamartigen Quecksilberniederschläge bilden meist ein graues, halbweiches Magma, mit einem feinen, dunkelgrauen bis grünlichbraunen Pulver bedeckt, oft auch ein ziemlich homogenes, graues Gemenge; durch geringen Druck lässt sich daraus eine grosse Menge von Quecksilber mechanisch auspressen und hierdurch das rückständige Amalgam in die Form eines dichten, brüchigen Kuchens bringen. Die aus zwei solchen Darstellungen, aus mit Hülfe von Salpetersäure von 20° Beaumé extrahirten mit Zink gefällten Platinrückständen und Schütteln der neutralen, salpetersauren Lösung mit Quecksilber, erhaltenen Amalgammengen ergaben nach scharfem Ausglühen im offenen Porcellantiegel und nachherigem Schmelzen des Rückstandes im Knallgasgebläse je zwei glänzend weisse, dem reinen Platin vollkommen ähnliche Metallreguli von circa 3 respective 8 g Gewicht. Schon ihrer Strengflüssigkeit sowohl, als auch ihrem ganzen Verhalten nach, erwiesen dieselben sich als ein Gemenge verschiedener Platinmetalle und nicht als reines Palladium, welches bekanntlich das leichtschmelzbarste Metall der ganzen Platingruppe sein soll. Das specifische Gewicht des grösseren Stücks betrug bei 22.5° C. = 18.19, ziemlich die Mitte zwischen dem specifischen Gewichtszahlen der Platin- und Palladiumgruppe einhaltend. Der Analyse nach betrug der Gehalt des kleineren Stückes an Platin allein 68.9 pCt., des grösseren 60.4 pCt. Pt und nur 8.06 pCt. Pd. Beide Metalle erwiesen sich nach dem Auswalzen in möglichst dünne Lamellen als vollkommen unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure, dagegen fast vollkommen auflöslich in Königswasser. Ausser Platin und Palladium enthielten beide Metallreguli auch die anderen Begleiter des Platins.

Die zu eingehenderer Untersuchung dienenden Mengen später dargestellter Amalgame stammten zum Theil aus Platinrückständen, welche

mit doppelt so starker Salpetersäure (40° Beaumé) behandelt waren, oder sie wurden direkt durch Schütteln des schwach salzsauren Filtrats vom Platinsalmiak mit Quecksilber erhalten.

Beim Glühen des Amalgams zur Entfernung des Quecksilbers in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase zeigte es sich, dass wider Erwarten der geringste Theil des Quecksilbers in rein metallischem Zustande abdestillirt werden kann; bei weitem der gröseste Theil desselben setzt sich im Halse der Retorte als halbkrystallinischer, körniger, grauer, mit Quecksilberkügelchen durchsetzter, dicker Anflug an, der sich nur durch starkes Reiben mit dem Glasstabe vom Glase trennen lässt. Schon mit blossem Auge bemerkt man darin die Gegenwart von unzähligen, feinen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, welche an einigen Stellen des Retortenhalses einen dichten, weissen Krystallring bilden. Da die Trennung dieser Krystalle vom Quecksilber und ihre Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, unterliess ich die nähere Untersuchung ihrer Zusammensetzung, indem ich mich nur überzeugte, dass sich im Destillat ausser Quecksilber kein fremdes Metall befindet, höchstens Spuren mechanisch mitfortgerissener, schwarzer Partikelchen von Platinmetallen.

Nach starkem Glühen über einem Dreibrenner bis zur Erweichung des Glases bleibt in der Retorte eine im Vergleich zum Volum des Amalgams höchst geringe Menge eines tiefschwarzen, lockeren Metallpulvers, welches auch durch wiederholtes, heftiges Glühen über dem Gasgebläse keine Veränderung erfährt und wie weitere Beobachtungen zeigen, vielleicht ausser Osmium allein, sämmtliche Platinmetalle enthält.

Der geglühte Rückstand wurde zuerst mit Salzsäure digerirt, bis neue Quantitäten derselben ungefärbt blieben; die gelbbraune, salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen ebenso gelben Rückstand, welcher sich auf Zusatz von Wasser mit schön rosarother Farbe löst, durch Salzsäure aber wieder gelbbraun gefärbt wird; zu dieser Lösung wurde ein wenig Salmiak gesetzt und nach gelindem Abdampfen stehen gelassen; die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Chlorblei; offenbar stammte das Blei aus dem zum Fällen der Platinmetalle angewandten, käuflichen Zinke, welches bekanntlich stets beträchtliche Mengen jenes Metalls enthält; obgleich ein besonderer Versuch lehrte, dass eine Lösung von salpetersaurem Blei durch Schütteln mit Quecksilber nicht im geringsten verändert werde, bewirkt dennoch die Ausscheidung der übrigen Platinmetalle ein Miteingehen von Blei in den Quecksilberniederschlag. Nach Entfernung alles Bleis durch Schwefelsäure schieden sich aus der stark gefärbten Lösung nach einigem Stehen schöne pfeil- und säulenartige, concentrisch gruppirte Nadeln von hellbrauner Farbe aus, welche von der Mutterlauge getrennt, vorsichtig mit Wasser und Alkohol abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Aus der Mutterlauge konnten wegen einer

wahrscheinlich durch den Alkohol bewirkten Zersetzung keine weiteren Mengen dieser Krystalle gewonnen werden.

Leider war die Menge so gering, dass nach Anstellung einiger Vorversuche nur genug zur Analyse übrig blieb. Die Krystalle zeigten beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure keine Veränderung; beim Erhitzen auf dem Platinblech schwärzen sie sich, schmelzen und zersetzen sich unter Abgabe eines dichten, weissen, metallisch riechenden Dampfes, unter Hinterlassung eines schwarzen, porösen Rückstandes. Die Analyse ergab, dass die vorliegende Substanz eine neue Doppelverbindung von Palladiumchlorür mit Chlorammonium und Quecksilberchlorür sei, zusammengesetzt nach der Formel:

$$Pd\,Cl_2\,5\,NH_4\,Cl\,Hg_2\,Cl_2,$$

wie folgende Zahlenresultate ergaben:

	Berechnet für die Formel $PdCl_2\,5NH_4\,Cl\,Hg_2Cl_2$	Gefunden
Pd	11.5 pCt.	12.1 pCt.
Cl	34.8 -	33.5 -
Hg	43.6 -	43.7 -

Wohl in Folge der stets verschiedenen Zusammensetzung der Filtrate vom Platinsalmiak verschiedener Erze, als auch der später dargestellten Amalgame selbst, ist es mir bisher noch nicht wieder gelungen mehr von diesem Körper zu erhalten.

Es gelingt nicht durch Glühen dieser Verbindung im Wasserstoffstrome das darin befindliche Palladium rein zu gewinnen oder analytisch zu bestimmen; das hierdurch resultirende, schwammartige, graue Palladiummetall enthält stets noch mehrere Procente Quecksilber fest gebunden, so dass es selbst durch wiederholtes, heftiges Glühen im Wasserstoff keine Gewichtsveränderung erfährt. — Trotzdem zeigt es, wie das ganz reine Palladium namentlich in diesem schwammigen, porösen Zustande, ein ebenso ausserordentliches Absorptionsvermögen zu Wasserstoff, indem es von diesem grosse Mengen unter beträchtlicher Selbsterhitzung aufnimmt.

Der in Salzsäure unlöslich gebliebene Theil des Rückstandes von der Destillation des Amalgams wurde mit Königswasser erschöpft, vom ziemlich beträchtlichen Rückstande filtrirt und das Filtrat zur Abscheidung des darin vorhandenen Platins genau so behandelt, wie von v. Schneider zur Scheidung des Platins angegeben ist (loc. cit.). Die nach Verdampfen des Filtrats vom erhaltenen Platinsalmiak bleibende, trockne Salzmasse wurde dann zur Entfernung der Hauptmasse von Natriumchlorid und Salmiak mit einem Gemisch gleichen Volumens Wasser und Alkohol digerirt und die Lösung krystallisirt; aus den zuerst ausgeschiedenen, aus feinen, gelblich bis grünlichbraunen Nadeln bestehenden Krystallproduktionen erhält man schliesslich nach einigem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol und dann aus Wasser ein

reines Salz, welches je nach der Concentration der Lösung und der Zeit der Ausscheidung entweder feine, verfilzte, seidenartige, gelblichbraune Nadeln oder dichroïstisch und bronzeähnliche, grünlichbraune Säulchen bildet, oder bei langsamer Krystallisation und aus verdünnter Lösung in prachtvollen, dicken und langen, vierseitigen, lauch- bis dunkelgrünen Säulen anschiesst und Palladiumchlorürchlorammonium ist. Meinen Bestimmungen nach enthält diese Verbindung, entgegen der Angabe von Kane (vergl. Gmelin-Kraut III, S. 1244), kein Krystallwasser und kommt ihm die Formel $PdCl_2 2NH_4Cl$ zu. Auf Fliesspapier und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, geht keine Veränderung mit den Krystallen vor und wiederholte Wägungen zeigten, dass sie auch bei anhaltendem Erwärmen bis 110° keinen Gewichtsverlust erleiden.

Die Differenz zwischen den theoretischen und den analytisch gefundenen Zahlenwerthen rührt ohne Zweifel von geringen Beimengungen ähnlicher Verbindungen anderer Platinmetalle her, welche sich oft in feinen Kryställchen an die grossen, lauchgrünen Säulen ansetzen, und wegen ihrer nahezu gleich grossen Leichtlöslichkeit schwer durch Abwaschen zu entfernen sind:

	Berechnet nach der Formel $PdCl_2 2NH_4Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pd	37.3 pCt.	38.0 pCt.	37.6 pCt.
Cl	49.9 -	48.2 -	— - .

In Wasser lösen sich diese Krystalle ausserordentlich schnell zu einer dunkel-rothbraunen Flüssigkeit auf; auch in wasserhaltigem Alkohol sind sie leicht löslich, schwer aber oder fast unlöslich in absolutem Alkohol. Durch Erhitzen auf dem Platinblech zersetzen sie sich ohne zu schmelzen ganz ähnlich dem Platinsalmiak unter Hinterlassung von Palladiumschwamm, welcher vollständig die ursprüngliche Form der Krystalle der Verbindung bewahrt und sich sehr leicht klar in Salpetersäure auflöst.

In diesem Zustande scheint das Palladium die bekannte Eigenschaft Wasserstoff zu absorbiren in ganz besonders ausgezeichnetem Grade zu besitzen. Das Absorptionsvermögen ist so stark, dass sich das in einer Kugelröhre befindliche Metall beim Ueberleiten von Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur in Zeit von wenigen Minuten unter Aufnahme von Wasserstoff von selbst erhitzt; ein fast momentanes Annähern der Flamme an die Kugelröhre (oft genügt dazu die blosse Berührung derselben mit der warmen Hand) leitet sofort die Absorption ein, welche in kurzer Zeit ihr Maximum erreicht; lässt man dann im Wasserstoffstrom erkalten und hält die an beiden Enden offene Röhre einige Momente an die Luft, so bemerkt man sehr bald eine Selbsterhitzung des Metalls, welche wiederum, sowie vorher bei der Absorption, soweit geht, dass ein Anfassen der

Kugel, da wo das Metall aufliegt, ungestraft nicht möglich ist. Zu gleicher Zeit bilden sich sichtbar starke Wasserdämpfe, welche sich an den kälteren Theilen der Kugel zu Tröpfchen condensiren. Dieser Versuch lässt sich beliebig oft nach einander wiederholen; jedoch scheint es, dass mit der Zeit jene Fähigkeit in der Intensität nachlässt. Nach längerem Liegen gewinnt aber selbst die geringste Menge Metall die alte Absorptionskraft zurück.

Aus der noch stark roth bis braunroth gefärbten Mutterlauge der Krystalle von Palladiumchlorürsalmiak liess sich bis jetzt weder durch Krystallisiren, noch durch Behandeln mit wässrigem Alkohol irgend eine weitere Trennung und Reindarstellung einer der darin enthaltenden Verbindungen bewerkstelligen, da alle diese eine gleiche äusserst grosse Löslichkeit zeigten. Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Probe der Mutterlauge wurde ein schön hellrosa gefärbter, fein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher, wie es scheint, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, ebenso in Wasser und Alkohol, in Salzsäure aber mit gelber Färbung löslich ist. Der Niederschlag ist luftbeständig und verliert beim Trocknen auf 100° C. nicht an Gewicht. Merkwürdig ist der höchst geringe Gehalt in demselben an edlem Metall; zwei durch Glühen der Substanz im Kugelrohre im Kohlensäurestrome ausgeführte Analysen gaben 2,46 pCt. respective nur 1.51 pCt. Metall; auch hier lag eine Quecksilberverbindung vor, wie es die Zersetzungsprodukte: Salmiak, Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber zeigten und bleiben wechselnde Mengen von Quecksilber mit dem Metall verbunden, daher auch die Differenz in den Analysen. Eine Quecksilberbestimmung ergab zwischen 57.5 — 59.3 pCt. Quecksilber. Offenbar hat man es hier mit einem Gemenge von Quecksilberdoppelsalzen der anderen Platinmetalle zu thun.

Mit der Untersuchung des in Königswasser unlöslichen Theils vom Rückstand der Destillation des Amalgams bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe darüber, neben anderen die Bearbeitung der Platinrückstände betreffenden Beobachtungen, in Kürze Mittheilung zu machen.

Die angeführten Thatsachen lassen sich in Kurzem so zusammenfassen:

1) Entgegen den herrschenden Angaben zeigen alle durch Zink im Zustande höchst feiner Vertheilung ausgefällten Platinmetalle eine beträchtliche Löslichkeit in schwacher und starker Salpetersäure, so dass sich aus einem solchen Gemenge das Palladium allein nicht durch jene Säure ausziehen lässt. Die Löslichkeit scheint ausserdem von dem relativen Gehalt (Massenwirkung) des Metallgemenges an dem einen oder anderen der es zusammensetzenden Bestandtheile abzuhängen. Reines Palladium ist selbst in dünnen Blechen schwierig

in Salpetersäure löslich, alle anderen Platinmetalle dagegen in einigermaassen compakterem Zustande vollkommen unlöslich.

2) Die Trennung des Palladiums allein aus einer Lösung, welche neben anderen Platinmetallen noch unedle Metalle wie Kupfer, Blei und andere enthält, durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber, gelingt nicht, da Quecksilber ausser Palladium sämmtliche in ihr befindlichen Platinmetalle niederschlägt, indem es mit letzterem wahrscheinlich ein Amalgam bildet [1]).

3) Aus den mit Quecksilber niedergeschlagenen Platinmetallen lässt sich durch einfaches Abdestilliren und nachheriges Glühen kein von Quecksilber freies Metall erhalten, da ein Theil des Quecksilbers sich hierbei fast mit den Platinmetallen vereinigt.

St. Petersburg, Mai 1880.

---

301. Hermann W. Vogel: Ueber das photochemische Verhalten des Bromsilbers bei Gegenwart von Gelatine.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die jetzt in der photographischen Praxis in Aufnahme gekommenen Gelatinbromsilberplatten bieten in ihren von Collodiumplatten auffallend abweichenden Eigenschaften Eigenthümlichkeiten dar, die auf den ersten Blick als Räthsel erscheinen und sich nach unseren bisherigen Kenntnissen von den Eigenschaften des Bromsilbers schwer erklären lassen.

So ist es bekannt, dass Bromsilber, mit Ueberschuss von Silbernitrat präparirt, bedeutend empfindlichere Collodiumplatten liefert, als dasselbe mit Ueberschuss von Bromkalium präparirt.

Die mit Silbernitratüberschuss präparirten Gelatinplatten zeigen dagegen keine grössere Empfindlichkeit als die andern, dabei aber verschiedene Fehler („rothe Schleier"), die ihre Anwendung fast ganz ausschliessen. Bei Collodiumplatten, die mit Bromüberschuss präparirt sind, bemerkt man eine ganz auffallende Erhöhung der Empfindlichkeit, wenn sie mit sogenannten Sensibilisatoren wie Morphin, Pyrogallus u. s. w. imprägnirt werden; bei Gelatinplatten tritt solche günstige Wirkung nur bei Pyrogallus ein (siehe phot. Mittheilungen 1879, p. 165), bei Morphin nicht.

Bromsilbercollodiumemulsionen erleiden durch Zusatz von Ammoniak keine Vermehrung der Empfindlichkeit, sondern nur eine

---

[1]) Eine Lösung von $PtCl_4$, wie man sich ihrer in Laboratorien als Reagens bedient, wird durch Schütteln mit Quecksilber schon in kürzester Zeit unter Ausscheidung eines dunkelgrauen, feinkörnigen Amalgams vollkommen entfärbt und alles Platin auf diese Weise gefällt.

Farbenänderung; die Empfindlichkeit der Gelatinemulsion steigert sich dagegen durch Ammonzusatz um das Doppelte (Eder und Toth s. u.).

Bromsilbercollodiumemulsionen werden bei Gegenwart chemischer Sensibilisatoren [1]) durch gewisse Pigmente für gelbe, rothe und grüne Strahlen empfindlich gemacht; bei Gelatinemulsionen tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe, wie ich neuerdings erkannt, nur in sehr untergeordnetem Grade auf.

Collodiumemulsionen endlich werden durch längeres Digeriren nicht empfindlicher, Gelatinemulsionen vermehren dadurch merklich ihre Empfindlichkeit.

Das sind so auffallende Unterschiede, dass, wenn wir ursprünglich nur Gelatinplatten gekannt hätten, unsere photochemischen Anschauungen über Bromsilber, über Sensibilisatoren u. s. w. total andere sein würden, als sie jetzt thatsächlich sind. Zur Erklärung dieser anscheinenden Widersprüche ist zunächst auf die Wirkung der das Bromsilber tragenden Schicht Rücksicht zu nehmen. Diese ist anscheinend bei Collodium völlig indifferent; von Zersetzungen, die mit der Zeit eintreten und eine nachtheilige Wirkung auf das latente Bild äussern können, sehe ich ab. Anders bei Gelatine. Nehmen wir einen Fall: Tannin. Dies wirkt bei mit Bromüberschuss präparirten Collodiumbromsilberplatten in ausgezeichneter Weise sensibilisirend, indem es das bei der Belichtung frei werdende Brom chemisch bindet; auf das Pyroxylin übt es keine Wirkung. Anders bei Gelatine. Diese wird durch Tannin gegerbt, d. h. in eine lederartige Masse übergeführt, die das Eindringen von Flüssigkeiten (also auch des Entwicklers u. s. w.) erheblich erschwert. Wenn daher auch Tannin bei der Belichtung beschleunigend wirkt, so wirkt es dagegen durch Gerbung der Haut nachtheilig auf die Entwickelung, daher kann der günstige Einfluss, den wir bei Collodiumplatten bemerken, bei Gelatineplatten nicht hervortreten. Beim Silbernitrat liegt ein ähnlicher Fall vor. Dieses geht eine Art Verbindung mit Gelatine ein, deren nähere Eigenschaften man noch nicht kennt. Sicher ist es aber, dass salpetersaures Silber, der Gelatine zugesetzt, sich selbst durch langes Waschen nicht entfernen lässt; die Gelatine, welche danach zurückbleibt, schmeckt noch nach Silbersalz und bräunt sich schwach im Licht. Demnach wird eine Gelatineplatte, welche mit Ueberschuss von salpetersaurem Silber präparirt ist, trotz allen Waschens, sich genau so verhalten, wie eine mit Ueberschuss von Silbernitrat präparirte, schlecht gewaschene Collodemulsion, d. h. sie wird im alkalischen Entwickler Schleier geben; eine etwaige, bei der Belichtung ausgeübte günstige Wirkung des Nitrats wird aber dadurch gänzlich verdeckt. Nebenbei wirkt aber auch das salpetersaure Silber nachtheilig auf die Gelatine, es macht solche zäh-

[1]) Diese Berichte IX, 669.

flüssig (Lohse phot. Archiv 1880, S. 58). Vermuthlich wird sich die schlechte Wirkung des Morphins (das auf Collodemulsionen so günstig wirkt) durch die Nebenwirkung desselben auf die Gelatine erklären lassen. Versuche müssen hier für jeden einzelnen Sensibilisator das Weitere lehren.

Sind die günstigen Wirkungen dieser Körper wegen der Nebenwirkung, die sie auf die Gelatine ausüben, nicht von grossem Belang, so dürfen wir uns auch nicht wundern, wenn die Wirkung gewisser Pigmente, welche Collodemulsion so leicht für gelbe und rothe Strahlen empfindlich machen, sich bei Gelatineplatten viel weniger zeigen, denn die Wirkung dieser Pigmente ist wesentlich durch die Wirkung anwesender Sensibilisatoren bestimmt [1]).

Nun ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Collodiumemulsion von der Empfindlichkeit der Gelatinemulsion zu machen. Weder wirkt längere Erwärmung, wie bei letzterer, günstig, noch Zusatz von Ammoniak. (Dr. Eder und Toth, phot. Correspondenz 1879, S. 209.) Dieser Umstand lässt sich aus der Existenz verschiedener Modifikationen des Bromsilbers erklären, wie sie Stass zuerst beobachtet (Ann. d. ch. et ph. V., T. III, 1874) hat. Er hat u. A. eine hochempfindliche Modifikation entdeckt, die er körniges Bromsilber nennt und die so fein vertheilt ist, dass sie im Wasser als Milch schweben bleibt und deren Lichtempfindlichkeit so gross ist, dass das trübe Licht eines Bunsenbrenners hinreicht, sie innerhalb zwei Sekunden zu schwärzen. Diese lichtempfindliche Modifikation bildet sich durch Kochen von feinzertheiltem Bromsilber oder aber durch Fällen des Bromsilbers aus verdünnten, siedenden Lösungen. Es ist wahrscheinlich, dass ähnlich dem Kochen längeres Erwärmen wirkt; daher ist die günstige Wirkung desselben bei Gelatinemulsionen zu erklären. Warum wirkt aber solches nicht günstig bei Collodiumemulsionen? Weil hier wahrscheinlich das Bromsilber in einem anderen Zustande existirt, der nicht in den körnigen, hochempfindlichen überzuführen ist.

Dass solches in der That selbst bei Gelatinemulsion nicht immer möglich ist, zeigt die Beobachtung von Hrn. Seekely (phot. Correspondenz 1880, S. 29); derselbe schlug Bromsilber aus wässriger Lösung nieder, wusch es und vertheilte es in Gelatine und erhielt eine sehr gleichmässige Emulsion, die aber durch längeres Erwärmen durchaus nicht an Empfindlichkeit zunahm, ein Beweis, dass sich hierbei die hochempfindliche Modifikation von Stass nicht

[1]) S. diese Berichte IX, 669. Dass in der That eine, wenn auch unbedeutende Wirkung der Farben auf Gelatineplatten stattfindet, habe ich durch Versuche festgestellt. Mit Anilinroth (Fuchsin) schwach gefärbte Bromsilber-Gelatine ist merklich gelbempfindlicher als weisse, selbst ohne Gegenwart von Pyrogallus, ein Beweis, dass Gelatine an sich schon ein Sensibilisator ist.

bildete [1]). Hat somit das aus wässriger Lösung gefällte Bromsilber schon andere Eigenschaften als das in Gelatinlösungen gebildete, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn das aus alkoholischen, ätherischen Collodlösungen sich niederschlagende Bromsilber noch auffallender davon verschieden ist. Lösen wir, wie es Warnerke thut, Silbernitrat in Collodium auf, um Emulsion zu machen, so bekommen wir eine Flüssigkeit, die sehr geneigt ist, das Silbersalz, welches sich nur schwer im Collodium löst, wieder fallen zu lassen. Schon bei längerem Stehen sah ich sich feine Krystalle bilden. Das Silbersalz ist also im Begriff, sich in dieser nur gezwungenen Lösung zu einem festen Körper zu verdichten; treffen die Partikel in diesem Zustande mit Bromammonium und dergleichen zusammen, so wird sich auch das nunmehr entstehende Bromsilber in viel dichterer Form ausscheiden als in verdünnten, wässerigen (wie bei Stass) oder Gelatinlösungen.

Diese grössere Dichtigkeit erschwert aber die chemische Zersetzbarkeit, sei es durch das Licht, sei es durch den Entwickler. Vielleicht ist es möglich, Collodbromsilberemulsionen zu machen, welche ebenso empfindlich sind wie Gelatinemulsionen. Obernetter theilte mir im Januar d. J. eine interessante Beobachtung mit; er schrieb, dass, wenn man Bromammongelatinlösung mit salpetersaurem Silber, in Ammoniak gelöst, fällt, man eine ausserordentlich empfindliche Emulsion bekommt, die so sensibel ist, dass man sie eigentlich in absoluter Finsterniss präpariren muss. Ich habe diese Beobachtung bestätigt gefunden. Leider wirkt der Ammonüberschuss stark zersetzend auf die Gelatine ein. Ferner ist zu beachten, dass Ammonüberschuss und Bromammonüberschuss sehr erheblich auf die physikalischen Eigenschaften des Bromsilbers wirken. Schon Stass sagt, dass das perlweisse Bromsilber durch Berührung mit Bromammonlösung sofort intensiv gelb wird (a. a. O.). Nun wird man zwar einwenden, es komme hier nicht auf die physikalischen, sondern auf die chemischen Eigenschaften des Bromsilbers an; das ist jedoch ein Irrthum. Abney hat eine bläuliche Modifikation des Bromsilbers hergestellt, die auffallend empfindlich war für ultrarothes Licht, ein Beweis, dass dieses Bromsilber das Ultraroth stärker absorbirte, als gewöhnliches Brom-

[1]) Dr. Eder erklärt auf Grund der Seekely'schen Versuchsplatten, dass mit längerem Digeriren zwar nicht die Empfindlichkeit, wohl aber die Intensität der Emulsion gestiegen sei (Phot. Corresp. No. 198, S. 112.) Gedachtes Bromsilber war nach Abney's Verfahren bei Silbernitratüberschuss gefällt. Auch dieser Umstand ist von Belang; das mit Bromüberschuss gefällte hat ganz andere physikalische Eigenschaften. Eine Gelatinemulsion, die Silber in geringem Ueberschuss enthält, erscheint weisslich, eine mit Bromalkali im Ueberschuss sehr merklich grünlich. Vielleicht hätte bei Seekely's Versuch ein mit Bromüberschuss gefälltes Bromsilber günstigere Resultate gegeben. Nach Eder wird das Korn der Bromsilberpartikel durch längeres Erwärmen gröber (Phot. Corresp. 1880, S. 80 u. 114).

silber. So ist es nach unseren bisherigen, spektroskopischen Kenntnissen zweifellos, dass ein intensiv gelb gefärbter Körper das blaue Licht bedeutend stärker absorbirt als ein weisser; mit der Absorption steigt aber die Empfindlichkeit für die absorbirten Strahlen!

Somit können rein physikalische Wirkungen das Bromsilber erheblich empfindlicher machen.

Bedingung ist jedoch hierbei, dass das Bromsilber seine feine Vertheilung behält. Wird Bromsilber durch irgend eine Ursache in den gelben Zustand übergeführt und zugleich verdichtet, so wird durch letztere Wirkung seine Reduktionsfähigkeit erschwert und dadurch die Empfindlichkeit wieder beeinträchtigt.

Endlich kommt hier noch die Wirkung der Gelatine als chemischer Sensibilisator in Betracht. Bei der frischen Gelatine ist die sensibilisirende Wirkung nur schwach. Anders ist es aber bei der durch Digeriren zersetzten Gelatine; so schreibt Hr. Lohse: „Wird eine Gelatinlösung zur Herstellung von Bromsilberemulsion benutzt, die für sich auf längere Zeit auf 30° erwärmt worden ist (die Gelatine für sich!) so wird ohne weitere Erwärmung eine bemerkenswerthe Empfindlichkeit der bereiteten Platten erzielt (a. a. O.).“

Bei dem Szekely'schen Experiment ist diese sensibilisirende Wirkung der zersetzten Gelatine nicht oder nicht erheblich hervorgetreten, weil hier Bromsilber mit Ueberschuss von Silbersalz gefällt war und solches Bromsilber selbst in Collodiumplatten bei Anwendung von organischen Sensibilisatoren keineswegs eine höhere Empfindlichkeit zeigt[1]). Je länger die Gelatinemulsionen erwärmt werden, desto mehr werden sich sensibilisirende Zersetzungsprodukte bilden. Nun bildet sich durch Zersetzung der Gelatine unter Umständen auch Ammoniak (Eder und Lohse); demnach wird bald ein Punkt kommen, wo Ammoniak und die zersetzte Gelatine zusammen, wie ein alkalischer Entwickler, wirken, d. h. das Bromsilber reduciren. Das Resultat ist dann eine schleierhafte Emulsion. Aus diesem Grunde lässt sich das Erwärmen nicht ad infinitum fortsetzen, es müsste denn durch zeitweisen Säurezusatz (wenn derselbe nicht physikalisch nachtheilig auf Bromsilber wirkt) das gebildete Ammon abgestumpft werden. Wir haben es somit bei dem Verhalten der Gelatinemulsion mit komplicirten Erscheinungen zu thun, die sich aber aus der Wirkung der Gelatine und ihrer Zersetzungsprodukte und den Eigenschaften der verschiedenen Bromsilbermodifikationen zur Genüge erklären lassen.

Berlin, im Mai 1880.

---

[1]) Siehe diese Zeitschr. IX, 668; photogr. Mittheil. XIII, S. 81 und Vogel, Lehrbuch der Photographie, III Aufl., S. 23.

302. Ad. Claus u. R. Lindhorst: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin und der sogenannte Propylphycit.

[Mittheilung aus dem Freiburger Laboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wie aus der neuen Ausgabe von Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie (2. Auflage von E. v. Meyer, 1880, I. Band, S. 362) zu ersehen, ist der sogenannte Propylphycit — als vierwerthiger Alkohol vom Kern C_3 — noch immer nicht aus der chemischen Literatur verbannt; demgegenüber scheint es mir geboten, kurz über eine, diesen Gegenstand betreffende Untersuchung zu referiren, die schon vor vier Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Lindhorst ausgeführt worden ist, die aber, da bis jetzt nur in dessen Dissertation (Freiburg, 1877) veröffentlicht, kaum bekannt geworden zu sein scheint. Selbstverständlich werde ich dabei eine jede Berührung der alten Streitliteratur unterlassen und nur das Eine glaube ich in dieser Beziehung nicht unerwähnt lassen zu dürfen, nämlich, dass ich auch von meinen eigenen, früher gegen Carius geltend gemachten Ansichten Einzelnes zu modificiren habe.

Zunächst haben wir durch mehrere Versuchsreihen festgestellt, dass, wenn man Dichlorhydrin mit nicht mehr als 3 Molekülen Brom und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 110° — 120° C. nur so lange, bis eben die Bromfärbung zu verschwinden beginnt, erhitzt, die Umsetzung der Hauptsache nach stets im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$C_3H_6Cl_2O + 3Br_2 = C_3H_2Br_2Cl_2O + 4HBr,$$

und also wesentlich nur Dibromdichloraceton gebildet wird. Wendet man weniger als 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Dichlorhydrin an, so bleibt eine entsprechende Menge des letzteren unverändert, und bei Anwendung von gleichen Molekülen wird in der That der grösste Theil des Dichlorhydrins (durch Ausziehen mit Wasser) unverändert wiedererhalten. Wir haben das letztere durch Behandeln mit neuen Mengen Brom ebenfalls in Dibromdichloraceton übergeführt; demnach ist die beste Methode zur Darstellung dieses Acetonderivates nicht, wie vor einiger Zeit von Grimaux und Adam (vergl. diese Berichte XII, 2148) angegeben ist, die, gleiche Moleküle Brom und Dichlorhydrin zu erhitzen, sondern man erhält fast theoretische Ausbeuten, wenn drei Moleküle Brom mit einem Molekül Dichlorhydrin und dem halben Volum Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110° C. vorsichtig nur bis zum annähernden Verschwinden der Bromfarbe erhitzt werden. Das Hydrat des Dibromdichloracetons wird nach wiederholtem Waschen des abgeschiedenen Oeles mit Wasser beim Abkühlen leicht in farblosen,

grossen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Diese verlieren beim längern Stehen über Schwefelsäure ihr Wasser vollständig, und die wasserfreie Substanz krystallisirt, wenn sie vollkommen frei von Dichlorhydrin ist, aber auch nur dann, in zu garbenförmigen Büscheln vereinigten Blättchen, die schon beim Berühren des Gefässes mit der warmen Hand schmelzen. Im luftverdünnten Raum lässt sich die Verbindung, wie auch Grimaux und Adam angeben, unzersetzt destilliren.

Setzt man, nachdem der Röhreninhalt fast farblos geworden ist, also nach Beendigung der eigentlichen Reaktion, das Erhitzen noch längere Zeit fort, so kommt eine zweite Umsetzung zur Geltung, indem sich Chlor aus dem Dibromdichloraceton gegen Brom der gebildeten Bromwasserstoffsäure austauscht, und es entsteht zunächst:

Tribrommonochloraceton, $C_3H_2Br_3ClO$, das in prismatischen, meist nadelförmigen Krystallen anschiesst, die sich von den Formen des ersten Produktes leicht unterscheiden lassen und durch Aussuchen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die neue Verbindung krystallisirt auffallender Weise ohne Krystallwasser. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Gefunden 1.	2.	Berechnet
C	9.70 pCt.	9.97 pCt.	10.92 pCt.
H	0.98 -	1.05 -	0.60 -
Br	71.18 -	72.98 - *)	72.83 -
Cl	10.88 -	10.79 - *)	10.77 - .

Es ist nicht leicht, das Tribromid ganz rein und frei von Dibromdichloraceton zu erhalten, und daher erklären sich auch wohl die bei den Analysen erhaltenen Differenzen, und ebenso wird der Schmelzpunkt nicht leicht constant erhalten; während er bei den direkt erhaltenen Produkten bei 43° C. lag, stieg er beim Reinigen allmälig bis auf 48° C.; die beiden mit *) bezeichneten, gut stimmenden Halogenbestimmungen wurden mit einer Substanz gemacht, die bei 50° C. schmolz, und dies scheint uns der richtige Schmelzpunkt zu sein. Nach der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Friedländer schon vor 3 Jahren anzustellen die Güte hatte, lassen die nadelförmig ausgebildeten Krystalle nur eine Messung der Prismenzone zu: $(1\,1\,0)\,(1\,\bar{1}\,0) = 70°\,56'$. Auslöschungen parallel den Prismenkanten, daher wohl rhombisch mit den Axenverhältnissen $a:b:c = 0.7124:1:2$.

Wahrscheinlich wird es bei fortgesetztem Erhitzen schliesslich gelingen, auch das letzte Chloratom des Ketons durch Brom zu ersetzen. Allein bisher ist es uns nicht gelungen, reines Tetrabromaceton auf diesem Weg zu erlangen; bei dem immer geringer werdenden Ueberschuss an Bromwasserstoff scheint eben doch ein

sehr langes Erhitzen und auch eine höhere Temperatur als 120° C. dazu erforderlich; und beim Erhitzen auf 170 — 180° C. sind uns schliesslich alle Röhren explodirt.

Bei einer Versuchsreihe, in welcher jedesmal 1 Molekül Dichlorhydrin mit 5 Molekülen Brom eingeschmolzen war, um zu versuchen, ein vollständig bromirtes Aceton zu erhalten, glaubten wir Anfangs (und so ist es auch noch in der Dissertation des Hrn. Lindhorst angegeben), in grösseren Mengen reines Tetrabromaceton erhalten zu haben; allein später hat sich herausgestellt, dass die damals analysirte Substanz, deren Kohlenstoffgehalt allerdings zu der Formel des tetrabomirten Körpers führen musste, nicht ganz rein gewesen ist. Es entsteht unter den zuletzt erwähnten Verhältnissen neben einer öligen, chlor- und bromhaltigen Substanz von eigenthümlichem, campherartigen Geruch, wahrscheinlich ein Condensationsprodukt, wesentlich Pentabromaceton[1]).

Was die Zersetzung des Dibromdichloracetons durch Barythydrat anbetrifft, so vollendet sich dieselbe bei Anwendung eines Ueberschusses von concentrirter Aetzbarytlösung, schon in der Kälte. Nach 2 — 3 tägigem Stehen ist wenigstens durch Ausschütteln mit Aether der Masse Nichts mehr zu entziehen, dagegen ist ein dicker, flockiger, gelber Niederschlag entstanden. Dieser Niederschlag enthält, wenn vorsichtig in der Kälte gearbeitet ist, keine Kohlensäure und ebensowenig Oxalsäure; von Essigsäure wird er nur schwierig vollkommen gelöst, Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen ihn dagegen leicht vollständig und in der Lösung befinden sich dann nur Ameisensäure und Glycolsäure; die ursprüngliche Säure, welche dem ausgeschiedenen Barytsalz zu Grunde liegt, in fassbarer Form zu erhalten, ist uns auf keine Weise gelungen. Findet die Einwirkung des Aetzbaryts in der Hitze statt oder kocht man den in der Kälte entstandenen Niederschlag mehrere Male auf, so finden sich reichliche Mengen von Kohlensäure vor, Oxalsäure entsteht aber auch unter diesen Umständen nicht. Der letztere Umstand schliesst die Annahme der intermediären Entstehung von Glyoxylsäure und damit die symmetrische Struktur des Dibromdichloracetons, nach welcher an jedes der beiden äussern Kohlenstoffatome je ein Bromatom getreten wäre, aus; die Strukturformel $\overset{H_2}{Cl}\!\!-\!\!C\cdots CO\cdots C\!\!-\!\!\overset{Br_2}{Cl}$ für das Dibromdichloraceton, welche die Entstehung von Glycolsäure und Ameisensäure in normaler und einfacher Weise erklärt, hoffe ich durch nochmaliges genaues Studium der unter der Einwirkung von Ammoniak entstehenden Derivate, unter denen sich wahrschein-

[1]) Es ist interessant hervorzuheben, dass zuerst Hr. Groth durch krystallographische Bestimmung den Körper als diese Verbindung erkannt hat.

lich Chloressigsäureamid befinden wird, noch weiter belegen zu können.

Unsere vielfältigen Versuche lassen keinen Zweifel, dass bei der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin immer in erster Linie zugleich die Oxydation des mittleren Kohlenstoffatoms zur Acetonbindung erfolgt, dass also ein Körper von der Zusammensetzung des hypothetischen Bromdichlorhydrins, aus welchem ein phycitartiger Körper abgeleitet werden könnte, nicht entsteht. Die in früheren Versuchen nachgewiesene Glycerinsäure rührte unzweifelhaft daher, dass für die Umsetzung mit Barythydrat ein noch Dichlorhydrin enthaltendes Material angewendet wurde, und dass aus diesem durch das Kochen mit der starken Base Glycerin regenerirt wurde, das dann bei der Oxydation mit Salpetersäure Glycerinsäure liefern musste.

Freiburg, 13. Juni 1880.

303. Richard Laiblin: Ueber Bromderivate des Nicotins.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In dem unter heutigem Datum erschienenen Hefte der „Comptes rendus“ finde ich eine Mittheilung der HH. Cahours und Etard, die mich veranlasst, nachstehende, vor längerer Zeit begonnene, aber noch sehr fragmentarische Versuche schon jetzt zu veröffentlichen.

Gelegentlich einer früheren Arbeit [1]) über Nicotin hatte ich ohne Erfolg versucht dieses Alkaloid durch concentrirte Salzsäure unter Druck zu spalten, eine Reaktion, die ich nun in der Weise wieder aufnahm, dass ich anstatt Salzsäure überschüssiges Brom und Wasser zur Einwirkung brachte. Ich verfuhr hiebei folgender Weise:

1.6 g Nicotin wurden mit 5 g Wasser vermischt, in eine Röhre gebracht und 5 g Brom zugegossen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde zugeschmolzen und 5—6 Stunden auf 120—150° erhitzt. Bleibt die Temperatur der niedern Grenze nahe, so bildet der Inhalt eine wenig gebräunte, bei 150° dagegen eine dunkelbraune, homogene Flüssigkeit. In derselben finden sich Krystalle abgelagert, deren Quantität ebenfalls von der Temperatur abhängt und sich bei deren Erhöhung vermindert. Beim Oeffnen der Röhren entweicht unter Druck gasförmiger Bromwasserstoff.

Die Krystalle wurden von der sauren Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier abgepresst, aus warmem Wasser umkrystallisirt und schiessen dann beim Verdunsten derselben oft in hübsch ausgebil-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 129.

deten, wenig gefärbten Individuen an, die indess weiteres Umkrystallisiren nur unter theilweiser Zersetzung ertragen. Ihre Analyse — ausgeführt mit Substanz aus vier verschiedenen Darstellungen — gab an Brom 56.58, 57.75, 59.01, 58.55 pCt. Mit concentrirter Kalilauge behandelt, scheidet die Substanz Oeltröpfchen von starkem Nicotingeruch ab. Da die HH. Cahours und Etard grosse Mengen dieser Krystalle zur Verfügung haben, verzichte ich gerne auf weitere Untersuchung, kann jedoch die Vermuthung nicht unterdrücken, dass sich der Körper als $C_{10}H_{12}Br_2N_2 + HBr$ (mit 59.82 pCt. theoretischem Bromgehalt) herausstellen wird. Allerdings wäre es sehr eigenthümlich, dass aus stark saurer Lösung nur ein einfach [1]) bromwasserstoffsaures Bromnicotin entsteht, während ein solches mit 2HBr bekannt und beständig ist.

Aus der mit Kalihydrat übersättigten Mutterlauge der Krystalle konnte nur unverändertes, oder wahrscheinlicher regenerirtes Nicotin erhalten werden.

Darstellung von Bariumnicotin, $C_{10}H_{12}N_2Br_2$.

Bromnicotin nach der Huber'schen Methode [2]) durch Vermischen einer ätherischen Nicotinlösung mit in Aether gelöstem Brom darzustellen, ist mir trotz oftmals wiederholter und mit äusserster Beachtung der angegebenen Bedingungen ausgeführter Versuche nur in einzelnen Fällen gelungen. Die alkoholische Lösung nämlich, aus der man das ursprünglich erhaltene, ölige Rohprodukt in Form von Krystallen bekommen soll, schied dasselbe meist wieder als Oel ab, welches noch dazu mit durch Einwirkung des continuirlich freiwerdenden Broms auf den Alkohol entstehenden Produkten, wie Bromal u. s. w. verunreinigt war. Wie schon Huber richtig beobachtet, ist aber dieses Oel zu weiterer, erfolgreicher Bearbeitung wenig tauglich, sondern hiezu ist krystallisirtes Bromid nothwendig, gleichviel ob dasselbe die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{12}Br_2N_2 + HBr + Br_2, \quad C_{10}H_{12}Br_2N_2 + 2HBr \text{ oder } C_{10}H_{12}Br_2N_2 + 1HBr$$

besitzt.

Ich erhielt nun einen Körper — wohl von der zweiten Formel [3]) — leicht auf folgende Weise:

50g Brom werden in einem Fläschchen mit 30g Wasser übergossen und hierzu in kleinen Mengen und unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 16g Nicotin in 20g Wasser hinzugefügt. Man kühlt dabei in der Weise ab, dass die Reaktionshitze den Inhalt nie über

---

[1]) Huber konnte dasselbe nur als Syrup erhalten.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 181, 257.

[3]) Analysen dieser Verbindung habe ich bis jetzt nicht gemacht, da wechselnder Bromgehalt vorauszusehen war.

50—60° bringt. Nach Beendigung der Einwirkung giesst man das Gesammtprodukt in eine kleine Schale und erwärmt unter beständigem Rühren so lange auf dem Wasserbade, bis das ursprünglich vorhandene, dicke Oel sich in der überstehenden, sauren Flüssigkeit gelöst hat, was in etwa 20 Minuten geschehen. Bei diesem Punkt angekommen, setzt man der Masse 60—70g Wasser zu, rührt um und lässt erkalten. Beinahe augenblicklich erfüllt sich die Schale breiig mit kleinen, rothgelben Krystallen, von denen man die Lauge absaugt und die nun ein sehr geeignetes Material zur Darstellung des Bromnicotins bilden. Man trägt sie zu diesem Zwecke unter starkem Abkühlen und fortwährendem Rühren in etwa 100g einer Mischung gleicher Theile Ammoniak und Wasser ein, durch deren Einwirkung sie nach wenigen Minuten schon zu einem weissen, grobpulverigen Niederschlag zerfallen, der sofort abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und in 50procentigem Alkohol bei 60—70° gelöst wird. Man verdampft bei gleicher Temperatur und erhält die gewünschte Verbindung in prachtvollen, langen Nadeln, die meist etwas gelblich gefärbt sind. Durch nochmaliges Umkrystallisiren verlieren sie leicht diese letzte Spur von Verunreinigung.

Die Ausbeute ist indess auffallend gering, da man aus 16g Nicotin im Durchschnitt nur 8—10g reine Bromverbindung erhält; der Grund hierfür scheint folgender zu sein: „Der bei der Reaktion von Brom auf das verdünnte Nicotin entstehende Bromwasserstoff bildet entweder mit einem Theil des Alkaloids bromwasserstoffsaures Nicotin, das sich der weitern Einwirkung des Broms entzieht — oder es findet auch bei der nachherigen Behandlung der stark sauren Flüssigkeit in der Wärme eine Zurückbildung der schon fertigen Verbindung in Nicotin statt, das sich dann mit der Säure vereinigt. In der That kann man, falls man die Mutterlauge neutralisirt und die hierbei gefällte, harzige Masse abfiltrirt, aus dem Filtrat beim Uebersättigen mit Alkali einen Theil des Nicotins wiedergewinnen.

Das weitere Studium der Einwirkung von Alkali auf Bromnicotin oder seine Bromwasserstoffderivate werde ich nicht mehr verfolgen, da die HH. Cahours und Etard dieses Thema in Angriff genommen haben. Nach meinen bisherigen Erfahrungen erhält man indess bei diesen Versuchen hauptsächlich Nicotin zurückgebildet. Sowohl die partielle als die vollständige Oxydation des Bromnicotins, mit der ich mich seit längerer Zeit beschäftigt habe und die hiebei entstehenden Produkte, an deren Untersuchung ich gegenwärtig arbeite, möchte ich mir reserviren, da ich nach langem Suchen nach einer Darstellungsmethode für das Ausgangsmaterial nun im Besitze einer beträchtlichen Menge desselben bin.

Paris, 14. Juni. Ecole de Médecine.

304. C. Loring Jackson u. A. W. Field: Ueber die Einwirkung von Brom auf Toluol und einige Derivate desselben.

[Der Amerikanischen Akademie vorgelegt am 12. Juni 1878.]
(Eingegangen am 17. Juni.)

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war der, dem Beilstein'schen Gesetz eine genauere Form zu geben, indem wir die Menge des Broms bestimmten, welches in die Seitenkette bei verschiedenen Temperaturen, sowie in Anwesenheit verschiedener Mengen von Jod eintraten. Zu diesem Zwecke wurde das Produkt des Bromirens mit alkoholischen Ammoniak erhitzt, und nach dem Zersetzen der gebildeten Bromide der Amine, das Bariumbromid durch Titriren mit Bariumhydrat bestimmt.

Einwirkung von Brom auf Toluol (Siedepunkt) 111°).

Versuch	Menge der Substanz	Temperatur im Bade	Temperatur im Kolben	Procente der Theorie	Zeit in Minuten
I.	5 g	100°	98—100°	54	20
II.	10 g	100°	97—98°	55	60
III.	10 g	100°	95°	65	55
IV.	5 g	120°	110—114°	82	10
V.	10 g	120°	112—114°	87	20
VI.	10 g	120°	111—113°	74	20

Einwirkung von Brom auf Parachlortoluol (Schmpkt. 7°, Siedepkt. 160°).

VII.	6.9 g	100°	81—86°	69	45
VIII.	-	120°	110—113°	80	
IX.	-	140°	130—135°	92	20
X.	-	167°	157—161°	95	15

Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol (Schmpkt. 28.5°, Siedepkt. 185°).

XI.	9.4 g	100°	87—92°	51	
XII.	-	100°	90—93°	58	40
XIII.	-	120°	111—114°	95	25
XIV.	-	120°	110—114°	90	30
XV.	-	140°	130—134°	88	10
XVI.	-	170°	160—164°	92	8
XVII.	-	190°	180—184°	94	5

Einwirkung von Brom auf Orthobromtoluol (Siedepkt. 182°).

Versuch	Menge der Substanz	Temperatur im Bade	Temperatur im Kolben	Procente der Theorie	Zeit in Minuten
XVIII.	9.4 g	100°	90°	21	30
XIX.	-	100°	86—92°	31	45
XX.	-	100°	90°	32	55
XXI.	-	120°	110—114°	74	50
XXII.	-	140°	130—134°	83	25
XXIII.	-	170°	160—164°	84	10
XIV.	-	190°	180—184°	84	15

Die Resultate unserer Arbeit sind im Folgendem zusammengestellt.

I. Derjenige Theil des Beilstein'schen Gesetzes, welcher angiebt, dass Benzylverbindungen sich bei hoher und substituirte Toluole bei niedriger Temperatur bilden, wird durch unsere Versuche bestätigt.

II. Die Benzylverbindungen beginnen ungefähr beim Siedepunkt des Toluols (111°) das Hauptprodukt zu sein, mit anderen Worten, es kann kein Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt eines substituirten Toluols und der Temperatur, bei welcher das Brom hauptsächlich in die Seitenkette einzutreten anfängt, gefunden werden. Ueber 111° findet eine allmälige Zunahme der sich bildenden Menge mit der Temperatur statt, aber die ganze Zunahme von 111° bis zum Siedepunkt der Substanz ist gewöhnlich geringer als diejenige von 100°—111°.

III. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Brom aufgenommen wird, steigert sich mit der Temperatur.

IV. Toluol nimmt Brom rascher auf, als seine Substitutionsprodukte. Dieses Resultat wird durch die Beobachtung von Beilstein und Kuhlberg bestätigt, dass es um so schwerer war Chlor in die Seitenkette einzuführen, je mehr Chlor am Kern haftete.

V. Die Monobromtoluole scheinen das Brom in folgender Reihenfolge in die Seitenkette aufzunehmen: In der Parastelle am schnellsten; dann folgt die Meta- und zum Schluss die Orthostellung.

VI. Derjenige Theil des Beilstein'schen Gesetzes, welcher angiebt, dass beim Vorhandensein von Jod keine Benzylverbindung gebildet wird, selbst beim Siedepunkt nicht, ist unrichtig, wenn der Gehalt des Jods 10 pCt. oder weniger beträgt, und es ist wahrscheinlich, dass ein wenig Benzylbromid aus Toluol sich bei 111° bildet, selbst beim Vorhandensein von 40 pCt. Jod.

Harward-Universität Cambridge, V. S. Amerika, 1. Juni 1880.

305. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber einige Parachlorbenzylverbindungen.

[Der Amerikanischen Akademie vorgelegt am 12. März 1879.]
(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung zeigte der Eine von uns zusammen mit A. W. Field die Nothwendigkeit einer nochmaligen Revision der Parachlorbenzylverbindungen, indem bewiesen wurde, dass das sogenannte Parachlorbenzylchlorid, welches früher als Ausgangspunkt für diese Verbindungen diente, eine Mischung von zwei oder mehr Isomeren war. In dieser Mittheilung haben wir die damals begonnene Revision durch Wiederholung der Arbeiten von Böhler[1]) und Vogt und Henninger[2]) über die Sulfosäure, der von Pauly[3]) über das Sulfid, von Beilstein[4]) und Neuhof[5]) über das Mercaptan, sowie von Naquet[6]) und Neuhof[7]) über den Aethylaether vervollständigt.

Die aus Parachlorbenzylbromid (Schmelzpunkt 48.5°) mit Natriumsulfit hergestellte Sulfosäure krystallisirt in viereckigen Blättchen, welche so wenig haltbar sind, dass der bei 108° gefundene Schmelzpunkt nur als annähernd betrachtet werden muss. Ihr Chlorid, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz erhalten, schmilzt bei 85.5°. Einige ihrer Salze wurden studirt, und ihre Zu-Zusammensetzung wird in untenstehender Tabelle mit denen vorher von Böhler und Vogt und Henninger angegebenen sowohl, als mit den entsprechenden Salzen der Benzylsulfosäure verglichen.

Name des Salzes	Chlorbenzylsulfosäure			Benzylsulfosäure
	Para	Böhler	Vogt u. Henninger	
Natrium . .	Kein Wasser	—	—	—
Kalium . . .	Kein Wasser	H_2O	H_2O	H_2O
Barium . . .	$2H_2O$	H_2O	H_2O	$2H_2O$
Calcium . .	$7H_2O$ u. $2H_2O$	—	—	$2H_2O$
Kupfer . . .	$2H_2O$	—	—	Keine guten Krystalle
Blei	H_2O	—	—	Kein Wasser
Basisches Blei	$PbO_2H_2 2H_2O$	PbO_2H_2	—	PbO_2H_2
- -	2 PbO	—	—	—

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 56.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 165, 372.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 167, 187.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 116, 386.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 147, 339.
[6]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 249.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 147, 339.

Als Nachtrag zu der Revision der früher bekannten Verbindungen wurden das Parachlorbenzylmercaptid, $(C_6H_4ClCH_2S)_2Hg$, das Parachlorbenzyldisulfid, $(C_6H_4ClCH_2)_2S_2$ und das Parachlorbenzyldisulfiddioxyd, $(C_6H_4ClCH_2)S_2O_2$ der Vollständigkeit wegen dargestellt. Die Schmelzpunkte aller in dieser Untersuchung bereiteten Substanzen sind in tabellarischer Form angegeben, mit Ausnahme jenes des Mercaptids, welches sich bei 160° zu zersetzen schien, und des Disulfiddioxyds, welches eine wachsartige, bei ungefähr 120° schmelzende Masse war; hier folgt die

Vergleichung der Schmelzpunkte.

Formel der Substanz	Richtiger Schmelzpunkt	Früherer Schmelzpunkt	Beobachter des früheren Schmelzpunktes
$C_6H_4ClCH_2SO_2Cl$	85.5°		
$(C_6H_4ClCH_2)_2S$	42°	Oel	Pauly
$(C_6H_4ClCH_2)_2SO_2$	165°	167°	Vogt u. Henninger
$C_6H_4ClCH_2SH$	19° ?	77—78°	Beilstein
		84—85°	Beilstein
		84—85°	Neuhof
$(C_6H_4ClCH_2)_2S_2$	59°		
$C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$	Oel	Oel	Naquet
		Oel	Neuhof

Harward-Universität, Cambridge, V. S. Amerika,
1. Juni 1880.

---

306. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber einige Orthobrombenzylverbindungen.

[Der amerikanischen Akademie vorgelegt am 12. November 1879.]
(Eingegangen am 17. Juni.)

Orthobrombenzylbromid, $C_6H_4BrCH_2Br$, durch Einwirkung von Brom auf kochendes Orthobromtoluol dargestellt, und durch Destillation mit Bromwasserstoffsäuredampf gereinigt, krystallisirt bei ungefähr 0° in rhombischen, häufig centimeterbreiten Tafeln, die bei 30° schmelzen.

Folgende Abkömmlinge wurden durch die gewöhnlichen Reaktionen gewonnen.

Orthobrombenzylalkohol, $C_6H_4BrCH_2OH$, abgeplattete, weisse Nadeln, Schmelzpunkt 80°.

Orthobrombenzylcyanid, ein dunkelgefärbtes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Orthobromalphatoluylsäure, $C_6H_4BrCH_2COOH$, weisse, glänzende Schuppen, oder flache Nadeln, Schmelzpunkt 102.5—103°. Sie bildet ein sehr lösliches Calciumsalz, das in strahligen, wasserfreien Nadeln krystallisirt; das Bariumsalz ist ein Firniss.

Orthobrombenzylsulfocyanat, $C_6H_4BrCH_2SCN$, ein bei niedriger Temperatur nicht erstarrendes Oel.

Das primäre Amin, $C_6H_4BrCH_2NH_2$, ist ein Oel, das ein bei 95° schmelzendes, kohlensaures Salz, sowie ein bei 208° schmelzendes Chlorid bildet.

Das secundäre Amin, $(C_6H_4BrCH_2)_2NH$, schmilzt bei 86°, sein Chlorid bei 166°.

Die tertiäre Base, $(C_6H_4BrCH_2)_3N$, schmilzt bei 121.5° und liefert mit Chlorwasserstoffsäure kein wohlcharakterisirtes Salz.

Harward-Universität, Cambridge, V. S. Amerika, 1. Juni 1880.

---

307. L. von Babo: Ueber einen Explosionsofen.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Seitdem die Reaktionen in zugeschmolzenen Glasröhren in hohen Temperaturen und unter starkem Druck so viele interessante Resultate geliefert haben, wird die Vervollkommnung der Apparate hierzu ein dringendes Bedürfniss.

Ein guter Explosionsofen soll folgenden Anforderungen entsprechen:

1) Er muss ermöglichen, mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedpunkt des Quecksilbers nähern und es müssen hiebei die einzelnen Röhren möglichst gleichmässig erhitzt werden.

2) Die angewendeten Temperaturen müssen annähernd gemessen werden können, wenigstens muss der Apparat so eingerichtet sein, dass ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3) Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die andern möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hiedurch eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

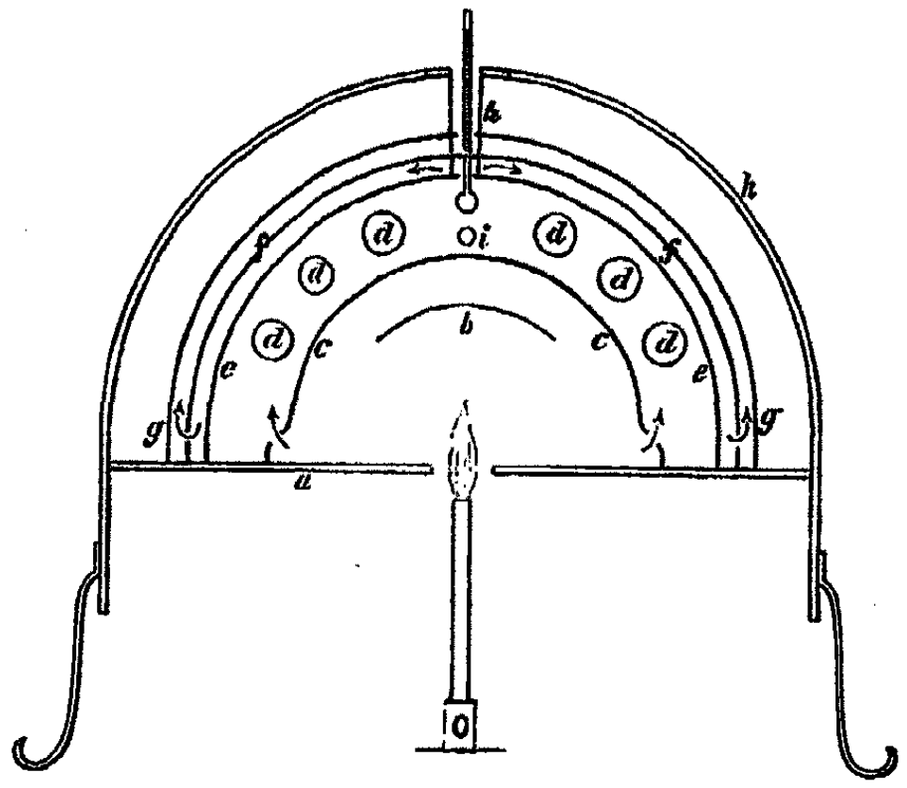
4) Es soll dabei der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein und die Temperatur im Ofen darf durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Veränderungen erleiden.

Da keiner der mir bisher bekannt gewordenen Apparate diesen Anforderungen entspricht, namentlich aber die nicht zu vermeidenden

Ueberschreitungen der gewünschten Temperatur grosse Verluste an Röhren und Material herbeiführten, möge in Folgendem ein Explosionsofen besshrieben werden, welcher die angedeuteten Missstände vermindert und sich in unserm Laboratorium sehr gut bewährt hat.

Sechs an beiden Seiten offene eiserne Röhren (Gasleitungsröhren) von üblicher Weite und Wandstärke liegen in einem Halbkreis in dem aus Eisenblech ausgeführten Ofen (Fig. 1).

Fig. 1.



Dieser besteht, wie aus der schematischen Zeichnung zu ersehen ist, aus einer 3—4 mm dicken Bodenplatte *a*, auf welcher 4 aus 2 mm dicken Blech gebogene, eiserne, kalbkreisförmige Gewölbe aufsitzen, welche durch die 3 mm starken Endplatten abgeschlossen sind.

Unter das innerste Gewölbe treten durch vier in der Längsachse der Bodenplatte angebrachte 3 bis 4 cm weite Oeffnungen die Brennerflammen, werden aber oben durch einen Schirm *b* an direktem Anprallen an dem Gewölbe gehindert. Dieses Gewölbe ist oben geschlossen und steht mit dem Folgenden nur durch seitlich nahe dem Boden angebrachte 1 cm weite Schlitze in Verbindung, so dass die Verbrennungsgase nur hier in den Raum zwischen dem ersten und zweiten Gewölbe eintreten können. In dem Zwischenraum zwischen dem ersten und zweiten Gewölbe liegen die sechs eisernen Röhren in einem Abstand von 5 mm von jeder Gewölbeplatte. Das zweite Gewölbeblech *e* ist unten abgeschlossen und steht mit dem Raum zwischen diesem und dem dritten nur durch oben in der Längs-

achse angebrachte Schlitze in Verbindung. Dieses dritte Gewölbeblech *f*, in einem Abstand von 1 cm vom zweiten, ist oben geschlossen und hat die Schlitze zur Verbindung mit dem 1 cm weiten Raum zwischen dem dritten und vierten unten. Letzteres *g* ist unten geschlossen und hat die Schlitze oben. Die Verbrennungsgase werden also gezwungen, aus dem innersten Raum unten in den zweiten zu treten, hier die Röhren zu umspülen, oben in den dritten überzugeben, dann wieder unten in den vierten zu gelangen, um aus diesem durch die oberen Schlitze zu enweichen. In der Mitte des Ofens kann durch eine passend angebrachte Röhre *h* das Thermometer mit seiner Kugel und unter dieser der unten zu beschreibende Thermoregulatur in den Raum *i* zwischen den eisernen Röhren eingeführt werden.

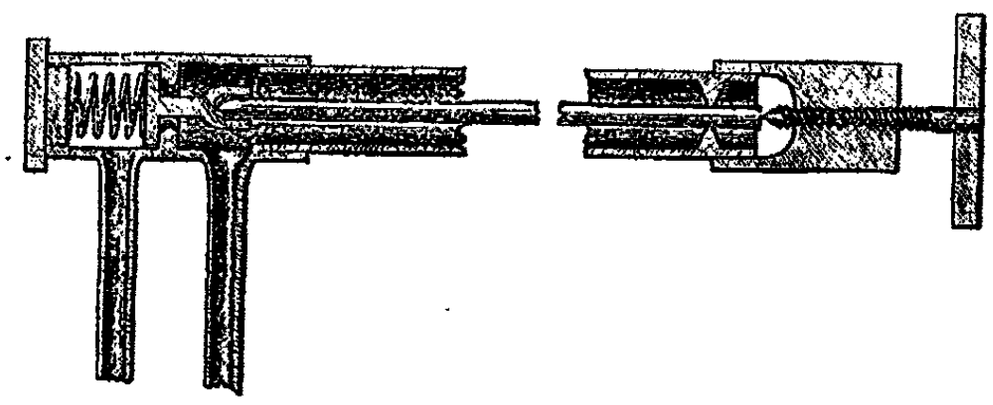
Der Ofen steht in einer Hülle, welche ebenfalls halbkreisförmig aus 5 mm starkem Eisenblech hergestellt ist und im Innern geeignete Träger für den eigentlichen Apparat besitzt. Sie ist unten offen und wird von Füssen getragen, die das seitliche Daruntersteilen der Brennervorrichtung gestatten. Oben 20 cm länger als der Ofen, wird sie an ihren Enden durch dachförmige, 5 mm dicke Thüren, welche durch Riegel festgedrückt werden können, abgeschlossen. Durch diese Einrichtung des Ofens wird bewerkstelligt, dass die Temperatur im Innern möglichst gleichmässig wird, dass ferner die Wärme so vollständig als möglich ausgenutzt wird und endlich, dass der Ofen ohne Gefahr für den Experimentator in jedem Lokal, in welchem hinreichender Abzug für die bei einer Explosion entstehenden Dämpfe stattfindet, aufgestellt werden kann[1]), da alle Glasstücke durch die dachförmigen Thüren gegen den Boden geschleudert werden.

Die Temperatur wird in dem Ofen durch einen Thermoregulator so vollständig gleich erhalten, dass sie bei wechselndem Gasdruck, wenn sie einmal festgestellt ist, nur um 3—4 Grade variirt und selbst dann wieder gleichmässig hergestellt wird, wenn man den Ofen erkalten lässt und die Brenner wieder anzündet. Dieser Regulator (Fig. 2) besteht aus einer Kupferröhre, welche zwischen den eisernen Röhren unmittelbar unter der Thermometerkugel durch den Ofen gesteckt ist. An das eine Ende der Röhre sind die Gaszu- und -ableitungsröhren seitlich angelöthet. Zwischen diesen befindet sich ein Ventil, welches, durch eine Spiralfeder vom Ende der Röhre gegen einen Ring gepresst, einen Verschluss zwischen der Gaszu- und -ableitungsröhre bedingt, so dass kein Gas hindurch gehen kann, wenn das Ventil nicht durch einen Druck von der Seite der Kupferröhre aus geöffnet wird. Durch die Kupferröhre ist ein an dem Ventil mit dem einen Ende anstossender Glasstab gesteckt, dessen anderes

[1]) In unserem Laboratorium befindet sich der Explosionsofen in einem im Hofe aufgestellten Schranke.

Ende durch eine Mikrometerschraube verstellbar ist. Wird dieser Glasstab durch die Schraube an das Ventil angedrückt, so kann das Gas um so reichlicher durch dieses gehen, je stärker dieser Druck ist. Eine Veränderung des Drucks muss ferner eine um so grössere Wirkung auf die Aenderung des Gasdurchgangs haben, je grösser der Durchmesser der Ventilöffnung ist. Diese Veränderung des Drucks des Glasstabs auf die Ventilplatte wird in dem Thermoregulator durch die ungleiche Ausdehnung des Kupfers und Glases durch die Wärme bedingt, so dass, wenn man eine Temperatur an dem Thermometer abgelesen hat und nun die Mikrometerschraube so stellt, dass die Flammen, welche bis dahin entsprechend dem allgemeinen Gasdrucke vollbrannten, dadurch verkleinert werden, die Temperatur sinkt, bis ein Gleichgewicht zwischen der Temperatur des Ofens und der Grösse der Flammen hergestellt ist. Man kann daher auf jede beliebige Temperatur einstellen, und diese einmal bestimmte Temperatur kann nicht überschritten werden, da sonst die Flammen verlöschen würden. Der bei unserem Ofen angewendete Thermoregulator hat eine Ventilöffnung von 1 cm. Würde man die Oeffnung noch weiter wählen, so könnte die Empfindlichkeit beliebig gesteigert werden, jedoch hätte dies den Nachtheil, dass der Regulator bei Explosion der oberen Röhren mehr exponirt wäre.

Fig. 2.



Führt die Gasleitung dem Regulator so viel Gas zu, als einer der bekannten Bunsen'schen Vierbrenner verzehrt, so lässt sich die Temperatur leicht constant auf 300° C. einstellen.

Aus dem Thermoregulator tritt das Gas durch eine Kautschuckröhre in die Brennervorrichtung. Diese besteht aus einer horizontalliegenden T-Röhre, in deren einen Schenkel in der Mitte eine grosse Bunsen'sche Brennerröhre eingefügt ist. Das hier mit der Luft gemischte Gas tritt dann durch vier senkrechte Röhren aus und kann hier entzündet werden, wodurch eine grössere Gleichmässigkeit in der Wirkung der vier Flammen erzielt wird, als wenn jede eine Luftmischungsvorrichtung hätte.

Schliesslich bemerke ich, dass der in Vorstehendem beschriebene Apparat, abgesehen von Thermoregulator und Brennern von Hrn. Schlossermeister Strack hier, Verfertiger feuerfester Schränke, zu meiner Zufriedenheit ausgeführt wurde, und auf Bestellung durch ihn bezogen werden kann. Den Thermoregulator verfertigt Werkführer Julius Ball, Fabrik Neurod (Ettlingen).

Freiburg i. B., im Juni 1880.

308. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Amidophenylmercaptans oder Sulfhydranilins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXI; vorgetragen vom Verfasser.]

Eine Reihe aromatischer den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen, welche ich am Schlusse des verflossenen und zu Anfang dieses Jahres beschrieben habe [1]), gruppirt sich naturgemäss um das Amidophenylmercaptan, sodass es erwünscht erscheint, diesen Namen an die Spitze eines Aufsatzes zu stellen, in welchem ich weitere im Anschluss an die früheren Beobachtungen gesammelte Erfahrungen mittheilen will.

Nachdem der Versuch unzweifelhaft festgestellt hatte, dass das Benzenylderivat des Amidophenylmercaptans sowohl durch die Einwirkung der Benzoësäure oder eines geeigneten Abkömmlings derselben auf dieses, als auch durch Behandlung des Phenylbenzamids mit Schwefel [2]) erhalten werden könne, war vor Allem die Frage zu be-

[1]) Hofmann XII, 2359 u. XIII, 1.

[2]) Bei mehrfacher Darstellung dieser schönen Verbindung in letzter Zeit, hat es sich gezeigt, dass eine kleinere Menge Schwefel sich vortheilhaft erweist, als früher verwendet wurde. Es empfiehlt sich ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 8 Th. Phenylbenzamid — früher wurden auf 1 Th. Schwefel nur 2 Th. Phenylbenzamid genommen — mehrere Stunden zu erhitzen und alsbald direct zu destilliren. Das Destillat braucht alsdann zur Entfernung kleiner Mengen von Phenylbenzamid nur noch in concentrirter Salzsäure gelöst zu werden; aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich der Körper auf Zusatz von Alkali in vollkommener Reinheit ab. 100 Th. Phenylbenzamid liefern zum wenigsten 60 Th. der Schwefelverbindung.

Noch mag hier, da ich auf die Benzenylverbindung kaum wieder zurückkommen werde, kurz bemerkt werden, dass dieselbe ohne zu zerfallen die mannichfaltigsten Veränderungen erleidet. Rauchende Salpetersäure allein übt keine Wirkung, mit einer Mischung aber von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure nitrirt sie sich leicht. Das Nitroproduct fällt auf Zusatz von Wasser zunächst als Oel, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol werden hellgelbe Nadeln erhalten, welche bei 188° schmelzen. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung charakterisirt diese Verbindung als ein Mononitroderivat

$$C_{13}H_8N_2O_2S = C_{13}H_8(NO_2)NS.$$

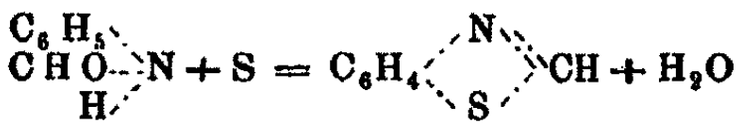
	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	60.94	60.92
Wasserstoff	3.12	3.30.

Es ist nicht untersucht worden, in welchem Theile des Körpers die Nitrirung stattgefunden hat. Die Nitrogruppe lässt sich mit Leichtigkeit reduciren; die

antworten, ob auch die entsprechenden Methenyl-, Aethenyl- etc. Verbindungen, welche man bisher nur aus dem Phenylsenföl oder Amidophenylmercaptan gewonnen hat, aus den phenylirten Säureamiden unter dem Einflusse des Schwefels entstehen würden. Zu dem Ende wurde zunächst das

Verhalten des Formanilids gegen Schwefel bei höherer Temperatur untersucht.

Erhitzt man Formanilid mit dem halben Gewicht Schwefel über mässigem Feuer, so entwickeln sich Ströme von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Gleichzeitig destillirt Anilin mit Spuren der Methenylbase und schliesslich bleibt in dem Ballon ein dunkel gefärbtes, flüssiges Product, welches beim Erkalten zu einem amorphen, spröden Harze erstarrt. Die Methenylbase giebt sich alsbald durch den Geruch zu erkennen. Von dem in grosser Menge beigemischten Anilin lässt sie sich trennen, wenn man das Destillat mit einem Uebersehuss verdünnter Salzsäure versetzt und durch die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdampf leitet. Das Destillat ist von der übergehenden Methenylbase *milchig getrübt. Sie tritt aber, wie bereits bemerkt,* nur in äusserst geringer Menge auf, so dass man die Base auf diese Weise nicht darstellen kann. Aus diesen Ergebnissen erhellt, dass bei der Einwirkung des Schwefels auf das Formanilid verschiedene Processe nebeneinander herlaufen. Eine äusserst kleine Quantität Formanilid zersetzt sich in erwünschter Weise nach der Formel:



Die grössere Menge erleidet die Umbildung, welche ich früher[1]) für das Formamid und namentlich für das Formanilid[2]) nachgewiesen habe, nämlich nach der Gleichung



Der Schwefelwasserstoff gehört offenbar einer weiteren Einwirkung des Schwefels an, in welcher sich überdies Thioanilin erzeugt.

Verhalten des Acetanilids gegen Schwefel bei höherer Temperatur. Hier verläuft die Reaction wesentlich verschieden. Wird eine Mischung von Acetanilid und Schwefel im Verhältniss von 5:3 über

---

entstandene Amidoverbindung ist krystallinisch, ebenso ihr Chlorhydrat; sie sind aber nicht weiter untersucht worden.

Auch das Phosphorpentachlorid übt eine kräftige Wirkung auf den Benzenylkörper. Unter Entwickelung von Salzsäure und Phosphortrichlorid entsteht ein gut krystallisirtes, chlorhaltiges Product, welches aber gleichfalls nicht genauer studirt worden ist.

[1]) Hofmann, Chem. Soc. J. (2) I, 72.

[2]) Hofmann, Monatsber. d. Berl. Acad. 1866, 685.

den Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt eine heftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, von denen ersterer in so hohem Grade vorwaltet, dass sich das Gas an der Mündung der Retorte anzünden lässt; gleichzeitig destillirt ein Oel, welches sich als ein Gemenge von Anilin, Essigsäure, Acetanilid und Aethenylbase zu erkennen giebt. Die Aethenylbase tritt in diesem Falle in etwas grösserer Menge auf als die Methenylbase bei der Einwirkung des Schwefels auf das Formanilid, allein die Ausbeute ist immer noch viel zu unbedeutend, als dass die Reaction für die Darstellung der Aethenylbase Verwerthung finden könnte. Dagegen beobachtet man, wie sich gegen das Ende der Operation von dem Rande der Schmelze aus ein Krystallnetz über die Wölbung der Retorte verbreitet. Es entsteht hier also noch ein anderes Product, welches bei dem entsprechenden Versuche mit Formanilid nicht auftritt.

Ich werde auf dieses Product im Folgenden eingehend zurück kommen.

Noch mag hier bemerkt werden, dass im Anschluss an die beschriebenen Versuche mit Formanilid und Acetanilid auch die Einwirkung des Schwefels auf Propionylanilid und Quintoxylanilid (Valeranilid), beide durch Behandlung von Anilin mit den betreffenden Säurechloriden erhalten, untersucht worden ist. Das Verhalten der beiden Anilide, welche schön krystallisirte Verbindungen sind, entspricht demjenigen des Acetanilids. Es entstehen nur Spuren der Propenyl- und Quintenylbasen. Aus dem Propionylanilid bildet sich überdies eine kleine Menge krystallinischen Sublimats, auf welches ich gleichfalls zurück kommen werde. Bei dem Quintoxylanilid wurde nichts Krystallinisches beobachtet.

Endlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch noch die Einwirkung des Schwefels auf das Anilid der Phenylessigsäure studirt worden ist. Das Phenylacetanilid wird mit Leichtigkeit gewonnen, wenn man Anilin mit Phenylessigsäure längere Zeit im Sieden erhält. Es krystallisirt in glänzenden platten Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Als diese Verbindung mit Schwefel erhitzt wurde, entwickelten sich Ströme von Schwefelwasserstoff, und nach kurzer Frist war die ganze Masse verkohlt. Salzsäure zog aus dem verkohlten Producte kaum etwas aus. Auf Zusatz von Alkali zu der salzsauren Lösung schied sich gleichwohl eine kleine Menge einer krystallisirten Materie ab, welche indessen nach dem Umkrystallisiren durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (115°) sowie durch sorgfältige Vergleichung aller Eigenschaften, namentlich des Geruchs, als die Benzenylverbindung des Amidophenylmercaptans erkannt wurde. Das auf diesem Wege vergeblich gesuchte Homologon der Benzenylverbindung lässt sich aber nach einem anderen Verfahren gewinnen, auf welches ich weiter unten zurückkommen werde.

Oxalsäure-Derivat des Amidophenylmercaptans. Es wurde bereits oben erwähnt, dass beim Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel ein krystallinisches Product im Rückstand bleibt. Um ein Maximum der Ausbeute an diesem Körper zu erhalten, muss man die Operation längere Zeit fortsetzen. Da derselbe als Ausgangspunkt für mehrfache weitere Versuche gedient hat und zu diesem Ende in grösserem Maasstabe dargestellt worden ist, so will ich den Process etwas eingehender beschreiben.

500 g Acetanilid — durch längere Digestion von 100 Th. Anilin, 65 Th. Eisessig und Abdestilliren von 20 Th. Wasser gewonnen — wurden mit 300 g Schwefelblumen gemischt, etwa 30 Stunden im Sieden erhalten, wobei die schon oben angeführte stürmische Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure eintrat, und Essigsäure, Acetanilid und Anilin, sowie ein wenig Aethenylbase überdestillirten. Nach Verlauf von 30 Stunden erlahmte die Schwefelwasserstoffentwickelung und es zeigten sich die bereits erwähnten Krystalle. Das Ende der Reaction wird überdies durch eine Wolke glänzender Flitter angezeigt, welche sich in der Retorte verbreitet. Der schwach krystallinische braune Rückstand in der Retorte, dessen Volum im Verhältniss zu dem der angewendeten Materialien auffallend vermindert erschien, wog 500 g; es waren ihm noch kleine Mengen Anilin, Acetanilid und Aethenylbase beigemengt, welche durch heissen Alkohol leicht entfernt werden konnten. Das so behandelte graugelbe Pulver (470 g) wurde nun behufs weiterer Reinigung bei sehr hoher Temperatur in einem Luftstrome sublimirt; hierbei sammelte sich in der Vorlage eine prachtvolle Krystallisation grosser, gelblich gefärbter Nadeln (175 g), welche sich nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol als völlig rein erwiesen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug schliesslich nicht mehr als etwa 23 bis 25 pCt. des angewendeten Acetanilids. Ganz erhebliche Mengen Material werden zumal bei der Sublimation zerstört, es entweichen uncondensirbare Dämpfe, während eine schwammig aufgeblasene Kohle in dem Sublimationsgefässe zurückbleibt. Es hat begreiflich nicht an Anläufen gefehlt, die Sublimation zu umgehen, allein alle Versuche, durch Anwendung von Lösungsmitteln allein einen ganz reinen Körper zu erlangen, sind bisher gescheitert, so dass man schliesslich immer wieder auf das hier geschilderte Verfahren zurückkam.

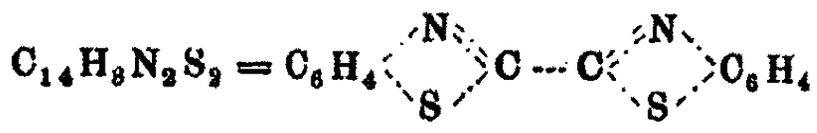
Bei späteren Darstellungen hat sich die Ausbeute an dem neuen Product bis zu 30 pCt. des angewendeten Acetanilids gesteigert.

Im reinen Zustande bildet das neue Zersetzungsproduct des Acetanilids farblose, glänzende Krystallblätter, welche bei ungefähr 300° schmelzen und bei höherer Temperatur ohne nambafte Zersetzung überdestilliren. Es ist in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; am leichtesten löst es sich noch in siedendem Toluol, aus dem es beim Erkalten in mikroskopischen Prismen anschiesst. Auch aus

siedendem Alkohol, in welchem indessen nur minimale Mengen löslich sind, lässt es sich krystallisiren. Alkohollösungen, wie verdünnt immer, zeigen einen intensiv bittern Geschmack. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit eigenthümlich gelblich-grüner Farbe; durch Wasser wird er aus dieser Lösung als weisser Niederschlag gefällt. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden Werthe erhalten, welche zu der Formel C_7H_4NS führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Theorie		Versuch			
C_7	84	62.69	63.21	62.44	—	—	—
H_4	4	2.99	3.34	3.07	—	—	—
N	14	10.44	—	—	10.64	—	—
S	32	23.88	—	—	—	23.33.	23.46
	134	100.00					

Die Formel lässt sich indessen erst interpretiren, wenn man sie verdoppelt, für welche Verdoppelung überdies der hohe Schmelzpunkt und die Schwerflüchtigkeit des Körpers spricht. Man hat dann



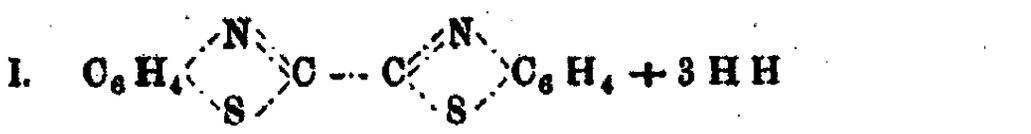
und der Körper lässt sich als ein aus Amidophenylmercaptan und Oxalsäure entstandenes Condensationsproduct betrachten;

$$2\,C_6H_7NS + C_2H_2O_4 = C_{14}H_8N_2S_2 + 4\,H_2O.$$

Diese Auffassung findet in den Spaltungen, sowie in anderweitigen Bildungsweisen der Verbindung, willkommene Bestätigung.

Erhitzt man sie mit Kalihydrat im Oelbad auf 200°, so zerlegt sie sich in der That quantitativ in Amidophenylmercaptan und Oxalsäure.

Ebenso einfach ist die Reduction, welche der Körper durch Jodwasserstoffsäure erleidet. Mit dieser Säure und Phosphor 5 bis 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, liefert er unter Bildung von Schwefelwasserstoff Anilin und Aethenylbase. Zur Reindarstellung der letzteren wurde die schon oben erwähnte Möglichkeit benutzt, diese schwache Base durch Wasserdampf aus saurer Lösung auszutreiben. Dass hier in der That die Aethenylbase gebildet worden war, wurde durch eine Platinbestimmung noch besonders festgestellt. Das schön krystallisirte Platinsalz enthielt 27.66 pCt. Platin, während die Theorie 27.74 pCt. verlangt. Die Reaction vollzieht sich offenbar in zwei Phasen. Die Aethenylbase entsteht gleich in der ersten, unter gleichzeitiger Bildung von Amidophenylmercaptan, welches in der zweiten in Anilin und Schwefelwasserstoff zerfällt.

I. 

II. 

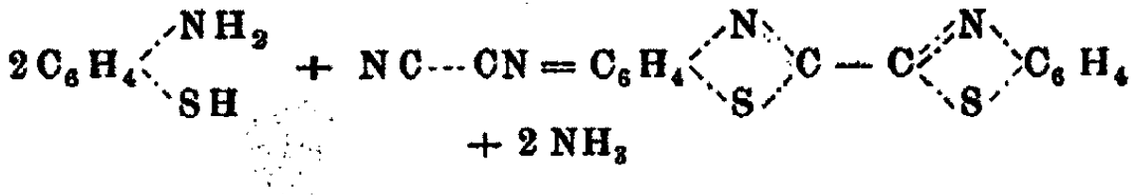
Dass sich das Amidophenylmercaptan unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure in der That in Anilin und Schwefelwasserstoff zerlegt, wurde durch besondere Versuche dargethan.

Der Gedanke lag nahe, die neue Verbindung auch aus Amidophenylmercaptan und Oxalsäure darzustellen. Entwässerte Oxalsäure löst sich im Mercaptan mit Leichtigkeit, allein auch nach längerem Erhitzen bildet sich der Körper nicht. Setzt man aber der Mischung beider Substanzen etwas Phosphortrichlorid zu, so erfolgt alsbald auch ohne äussere Wärmezufuhr eine heftige Reaction, indem sich Ströme von Salzsäure entwickeln. Es bleibt schliesslich ein zäher Rückstand, aus welchem beim Kochen mit Alkohol weisse Krystallblättchen aufgeschwemmt werden. Man identificirt die Substanz am besten durch die charakteristischen Sublimationserscheinungen. Der Versuch kann mit den kleinsten Mengen ausgeführt werden. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern erreichen nur wenige Krystallflitter das Deckelglas, die meisten häufen sich als leichte Umwallung in einiger Entfernung von der erhitzten Substanz auf dem untern Uhrglase an.

Statt der Oxalsäure selbst kann man auch behufs Umwandlung des Amidophenylmercaptans in das krystallisirte Condensationsproduct den Oxalsäureäthyläther anwenden. Man braucht alsdann kein Phosphortrichlorid zuzusetzen. Immer aber muss man das Gemenge beider Substanzen lange und hoch erhitzen. Selbst bei 250° nimmt die Umwandlung geraume Zeit in Anspruch.

Oxamid, welches, im Hinblick auf weiter unten mitzutheilende Ergebnisse in der Succinylreihe, ebenfalls versucht wurde, bewerkstelligt offenbar in Folge seiner Unlöslichkeit die Umwandlung nicht.

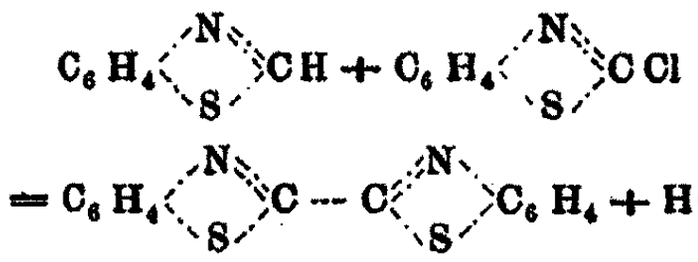
Dagegen erfolgt dieselbe mit grosser Leichtigkeit und Schnelligkeit, wenn man einen Strom von Cyangas in eine alkoholische Auflösung von Amidophenylmercaptan leitet. Schon nach wenigen Augenblicken scheiden sich in der Kälte farblose Krystallflitter des Oxalsäurederivats im Zustande vollendeter Reinheit ab, indem sich reichlich Ammoniak entwickelt.



Der Versuch, den Oxalsäurekörper durch Behandlung des Mercaptans mit Sesquichlorkohlenstoff bei hoher Temperatur zu erzeugen, hat zu keinem Ergebniss geführt.

Dagegen verdienen hier noch einige andere von dem Amidophenylmercaptan unabhängige Reactionen erwähnt zu werden, in denen man diesem Oxalsäurecondensationsproduct ebenfalls begegnet.

Wird die Methenylbase mit dem aus Phenylsenföl durch Phosphorpentachlorid erhaltenem Chlorsenföl erhitzt, so bildet sich der Körper unter Ausscheidung von Salzsäure.



Ebenso auch, wenn man Chlorsenföl mit Zink erhitzt; es werden dann unter Bildung von Zinkchlorid zwei Molecule des entchlorten Senföls miteinander verkettet. Das neugebildete Product bleibt mit dem Zinksalz verbunden und kann aus demselben mit Leichtigkeit durch Sublimation getrennt werden.

Auch durch Behandlung der Methenylbase mit Acetylchlorid oder mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre bei 150° entsteht das Oxalsäurecondensationsproduct. Diese Versuche wurden erst gemacht, als mein Vorrath an Methenylbase schon zur Neige ging. Die complementären Producte sind daher nicht mehr untersucht worden, und es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Bildungsprocesse zu erklären. Versuche durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin oder von Oxanilid mit Schwefel den Oxalsäurekörper darzustellen, haben zu keinem Resultate geführt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Bildungen des Oxalsäurecondensationsproductes lassen ebenso wenig wie die Metamorphosen desselben irgend welche Zweifel über die Natur dieses Körpers. Um so bedauerlicher ist es nun, dass über dem ursprünglichen Processe, in dem ich demselben begegnet bin und welcher des Oefteren und in ziemlich grossem Maassstabe ausgeführt worden ist, über der Einwirkung des Schwefels auf das Acetanilid, einiges Dunkel verbreitet bleibt. Was ist der Mechanismus dieser Reaction? Wenn 2 Mol. Acetanilid und 2 At. Schwefel $C_{16}H_{18}N_2O_2 + S_2$ das Material zu 1 Mol. des Oxalsäurederivats geliefert haben, so bleibt noch, über einen Atomcomplex $C_2H_{10}O_2$ Rechenschaft zu geben, für dessen Zerstörung allerdings noch ein Ueberschuss von Schwefel zur Verfügung steht. Ein Theil desselben findet sich wohl in den entwickelten Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, ein Theil zumal auch in der überdestillirten Essigsäure wieder; es bleibt jedoch unentschieden, in welcher Form

der Rest von Kohlenstoff austritt, ob er in Methylmercaptan oder Methylsulfid verwandelt wird, oder ob er sich in den harzigen Producten, welche neben dem Oxalsäurederivat entstehen, wiederfindet. Schwefelkohlenstoff wird in der Reaction nicht gebildet; eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin wird durch Einleiten der sich entwickelnden Gase nicht verändert. Man könnte auch annehmen, dass sich in erster Linie ein acetylirtes Thioanilin:

$$S\begin{<}{C_6H_4NHC_2H_3O \atop C_6H_4NHC_2H_3O} = C_{16}H_{16}N_2O_2S$$

bilde, welches bei der weiteren Einwirkung von Schwefel in die Oxalylverbindung, Essigsäure und Schwefelwasserstoff

$$C_{16}H_{16}N_2O_2S + 4S = C_{14}H_8N_2S_2 + C_2H_4O_2 + 3H_2S$$

zerfalle. Allein abgesehen davon, dass die Quantität der in Freiheit gesetzten Essigsäure eine minimale ist, giebt diese Gleichung auch von der Entwickelung der Kohlensäure keine Rechenschaft.

Schon oben ist der Wirkung des Schwefels auf das Propionylanilid gedacht worden. Der in diesem Process gebildete Körper hätte das homologe Malonsäurecondensationsproduct sein können. Es ist aber durch genaue Versuche festgestellt worden, dass auch aus der Propionylverbindung der Oxalsäurekörper entsteht, allein in verhältnissmässig geringer Menge neben zahlreichen Nebenproducten.

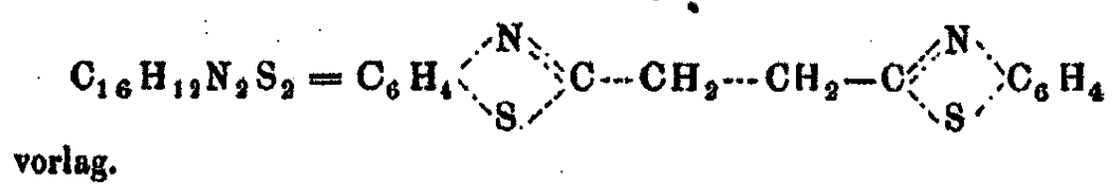
Darstellung des Amidophenylmercaptans (*Orthoverbindung*). Wie aus dem Vorhergehenden erhellt, ist die Ueberführung des Acetanilids in die Oxalsäureverbindung keineswegs eine einfache Operation, auch liefert dieselbe immer nur eine geringe Ausbeute, die sich im günstigsten Falle auf 30 pCt. beläuft. Gleichwohl ist das Oxalsäurederivat — weil das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung, das Acetanilid, in jeder Menge und zu billigstem Preise zu beschaffen ist, noch immer die geeignetste Verbindung, aus welcher man sich grössere Mengen von Amidophenylmercaptan bereiten kann. (Vergl. diese Berichte XIII, S. 19). In der That sind denn auch im Laufe dieser Untersuchungen mehrere Kilogramme Acetanilid, behufs der Gewinnung vom Amidophenylmercaptan in das Oxalsäurederivat übergeführt worden. Hat man letzteres im Zustande annähernder Reinheit, so bietet die Umwandlung desselben in das Mercaptan nicht die geringste Schwierigkeit. Die Schmelze mit Kaliumhydroxyd (auf 1 Thl. Substanz 3 Thl. Kaliumhydrat) im Oelbade bei einer Temperatur von 200° ist in 15 bis 20 Minuten vollendet und liefert nahezu die theoretische Ausbeute. Der Theorie nach sollte man aus 100 Thl. Oxalsäurekörper 93 Thl. Mercaptan erhalten; in mehreren Versuchen wurde bis zu 90 Thl. gewonnen. Zur Reindarstellung des Mercaptans wird die Kalischmelze mit Salzsäure neutralisirt; alsbald erscheint das ausgeschiedene Amido-

mercaptan als eine braune Flüssigkeit, welche sich bald auf der Oberfläche als homogene Schicht ansammelt. Sie wird abgehoben und destillirt, wobei sie kaum verändert wird. Die so gewonnene farblose Flüssigkeit siedet constant bei 234°. In der Kälte erstarrt sie zu farblosen Nadeln, welche bei 26° schmelzen. Das Amidophenylmercaptan muss gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden; es ist indessen im reinen Zustande keineswegs so leicht oxydirbar, wie ich früher aus der Beobachtung der noch unreinen Verbindung geschlossen hatte. (Vergl. diese Berichte XII, S. 2364.) Mit einer Auflösung von Chlorkalk in Berührung gebracht, zeigt das Amidophenylmercaptan keine Farbenveränderung.

Der Besitz einer grösseren Menge reinen Amidophenylmercaptans musste mich begreiflich zu einigen weiteren Versuchen mit diesem Körper auffordern. Wenn man bedenkt, dass man in dieser Verbindung ein Anilin vor sich hat, in welchen 1 At. Wasserstoff durch das Schwefelwasserstofffragment ersetzt ist, so erkennt man, dass sich hier eine unabsehbare Perspective eröffnet. Ich habe nur ganz wenige der in Sicht tretenden Verbindungen dargestellt.

Bernsteinsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Obwohl der Versuch, Homologe des Oxalsäurekörpers durch die Einwirkung des Schwefels auf Propionylanilid und Quintoxylanilid zu gewinnen, fehlgeschlagen war, so schien doch Aussicht vorhanden, solche Verbindungen direct aus dem Mercaptan zu erzeugen.

Nach dieser Richtung hin in der Succinylreihe angestellte Versuche waren indessen zunächst keineswegs ermuthigend. Durch Erhitzen von Amidophenylmercaptan mit Bernsteinsäureanhydrid, mit Bernsteinsäureäther oder mit Bernsteinsäurechlorid konnte der angestrebte Körper nicht erhalten werden. Dagegen führte die Einwirkung des Mercaptans auf Succinamid alsbald zu dem erwünschten Resultate. Succinamid löst sich in der Wärme leicht in dem Amidomercaptan unter Ammoniakentwicklung auf. Sobald sich aus der klaren Lösung kein Ammoniak mehr entbindet, ist die Reaction zu Ende. Durch Auflösen der erstarrten Masse in heissem Alkohol und mehrfaches Umkrystallisiren des sich beim Erkalten ausscheidenden krystallinischen Productes in demselben Lösungsmittel werden schliesslich schöne, farblose Nadeln von dem constant bleibenden Schmelzpunkt 137° erhalten. Die Analyse zeigte, dass hier in der That das erwartete Bernsteinsäure-Condensationsproduct



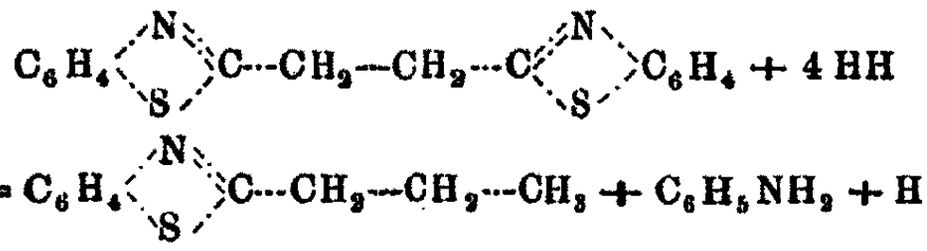
vorlag.

	Theorie		Versuch		
C_{16}	192	64.86	64.33	—	—
H_{12}	12	4.06	4.09	—	—
N_2	28	9.46	—	—	—
S_2	64	21.62	—	20.96	21.13
	296	100.00			

Der Bernsteinsäurekörper ist in Säuren löslich. Aus der heissen Lösung schiesst beim Erkalten ein Chlorhydrat in citronengelben Nadeln an, welche jedoch von Wasser alsbald zerlegt werden. Die Krystalle werden weiss, indem die Base in Freiheit gesetzt wird. Die Lösung in Salzsäure liefert mit Platinchlorid ein schwerlösliches, in glänzenden Flittern krystallisirendes Platinsalz, in dem aber, wahrscheinlich in Folge einer partialen Zersetzung stets etwas weniger Platin gefunden wurde, als die Theorie verlangt. Dagegen zeigte das in prächtigen gelben Nadeln krystallisirende, etwas lösliche Goldsalz genau die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2S_2$, HCl, $AuCl_3$, welche 30.97 pCt. Gold verlangt; gefunden wurden 31.06 pCt.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert die Bernsteinsäureverbindung wieder Amidophenylmercaptan; die Bernsteinsäure aber scheint weitere Veränderungen zu erleiden, wenigstens konnte sie aus der Schmelze nicht wieder gewonnen werden.

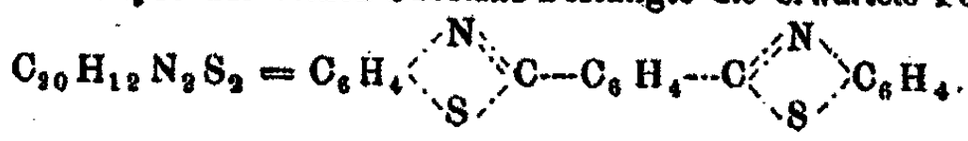
Von Interesse schien es, das Bernsteinsäurederivat durch Jodwasserstoffsäure zu reduciren. Erfolgte die Reduction in ähnlicher Weise, wie die der Oxalsäureverbindung, so durfte man die Bildung einer Quartenylbase neben Anilin erwarten.



In der That scheint auch die Reaction in diesem Sinne zu verlaufen, wenigstens wurde stets neben Anilin eine Base erhalten, deren Geruch an den der Methenyl- und Aethenylbase erinnerte, von dem sie sich aber durch die grosse Löslichkeit des Platinsalzes unterschied. Leider zeigte aber der Bernsteinsäurekörper eine so ausserordentliche Stabilität, dass sich stets nur äusserst geringe Mengen desselben zerlegten, obwohl die Digestion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor tagelang bei einer Temperatur von 250° fortgesetzt wurde. Die beiden Basen wurden, wie gewöhnlich, durch Einleiten von Wasserdampf in die saure Lösung derselben geschieden; leider reichte die minimale Menge, welche erhalten wurde, nicht einmal zur Darstellung eines Platinsalzes hin, welches hätte analysirt werden können.

Phtalsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Diese Verbindung entsteht, wenn das Amidophenylmercaptan oder dessen salzsaures Salz mit Phtalsäureanhydrid oder besser mit Phtalsäurechlorid behandelt wird. Bei der Darstellung wurden 5 g Chlorhydrat des Amidophenylmercaptans mit 6.5 g Phtalsäurechlorid erhitzt; alsbald trat eine heftige Reaction ein, indem reichliche Mengen von Salzsäure und Wasserdampf entwickelt wurden. Nach dem Erkalten wurde der glasartige amorphe Rückstand in Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wodurch sich der Phtalylkörper als gelbgefärbte zähe Masse ausschied, welche nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bessere Krystalle erhalten. Noch schneller gelingt die Reindarstellung, wenn man das Rohproduct der Reaction direct mit concentrirter Natronlauge kocht, welche den Ueberschuss des Phtalsäurechlorids löst, während das neue Product in Gestalt einer öligen Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser ausgekocht, abfiltrirt und mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ist letzterer concentrirt, so werden beim Erkalten dicke Prismen erhalten; aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in dünnen Nadeln. Der neue Körper löst sich auch in Aether; in Wasser, selbst in siedendem, ist er unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 112°.

Die Analyse der reinen Substanz bestätigte die erwartete Formel:

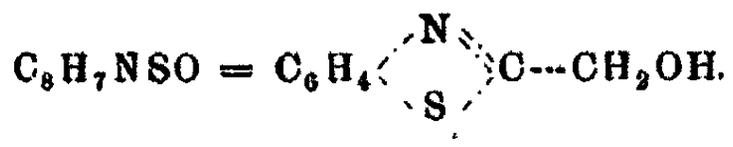


		Theorie	Versuch
C_{20}	240	69.77	70.16
H_{12}	12	3.49	3.88
N_2	28	8.14	—
S_2	64	18.60	18.77
	344	100.00	

Die Phtalylverbindung ist eine schwache Base; sie löst sich in Salzsäure mit hellgelber Farbe auf; aus der Lösung schiesst nach einiger Zeit ein ziemlich schwerlösliches gut krystallisirendes Chlorhydrat an, welches aber durch Wasser leicht zersetzt wird. Die Lösung dieses Salzes liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisirendes Platinsalz, welches aber gleichfalls durch Wasser zerlegt wird. Dies ist wohl die Ursache, weshalb bei der Analyse dieses Salzes stets etwas zu wenig Platin gefunden wurde.

Glycolsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Nachdem ich das charakteristische Verhalten des Mercaptans gegen Essigsäure und Oxalsäure studirt hatte, schien es von Interesse, auch die Glycolsäure-

verbindung zu untersuchen. Dieselbe bildet sich ohne Schwierigkeit wenn man Monochloressigsäure mit Amidophenylmercaptan erwärmt. Es erfolgt eine heftige Reaction, indem Salzsäure und Wasserdampf entweichen. Nach kurzer Digestion lässt man erkalten und krystallisirt das erstarrte Reactionsproduct aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten setzen sich prachtvolle, lange, feine, spröde Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 176° ab, welcher sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr ändert. In Wasser löst sich der Körper nicht auf, ebensowenig in Salzsäure; er ist aber in concentrirter Schwefelsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der erwarteten Zusammensetzung



$$C_8H_7NSO = C_6H_4 \begin{cases} N \\ S \end{cases} C\text{---}CH_2OH.$$

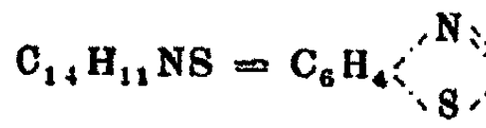
		Theorie	Versuch	
C_8	96	58.18	57.92	—
H_7	7	4.24	4.35	—
N	14	8.49	—	—
S	32	19.39	—	19.35
O	16	9.70	—	—
	165	100.00.		

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Verbindung wird alsbald durch das Verhalten derselben zu den Alkalien angezeigt. In Natronlauge löst sie sich mit Leichtigkeit auf und wird aus der Lösung durch Säuren wiederum krystallinisch gefällt. In Ammoniak ist der Körper nicht löslich.

Phenylessigsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Es ist bereits oben (S. 1225) kurz erwähnt worden, dass diese Verbindung durch die Einwirkung des Schwefels auf das Anilid der Phenylessigsäure nicht erhalten werden konnte. Sie bildet sich aber leicht durch Einwirkung des Phenylessigsäurechlorids auf Amidophenylmercaptan oder dessen Chlorhydrat. Das Phenylessigsäurechlorid ist eine ziemlich leicht zersetzliche Substanz, zumal wenn es destillirt wird. Man wendet daher zweckmässig das directe Product der Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid an, von welchem nur das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen entfernt worden ist. Lässt man diesen Rückstand, im Ueberschuss angewendet etwa eine Stunde lang mit salzsaurem Amidomercaptan digeriren und destillirt alsdann das Reactionsproduct, so geht eine braune Flüssigkeit über, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle bestehen zum grossen Theile aus dem Salzsäuresalz des Phenylessigsäurederivats des Amidophenylmercaptans. Löst man dieselben in Salzsäure, so scheidet sich das reine Salz nach

längerem Stehen in der Kälte in sternförmig gruppirten, hellgelben, feinen Nadeln aus.

Dieses Salz, wie die Salze dieser Klasse von Basen im Allgemeinen, zeigt nur wenig Beständigkeit, schon durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt; auch beim Liegen an der Luft, langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur, entweicht Salzsäure. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit einem Alkali, so scheidet sich die Base als eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruche aus, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether ist. Ihre Zusammensetzung



$$C_{14}H_{11}NS = C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdots CH_2\cdots C_6H_5,$$

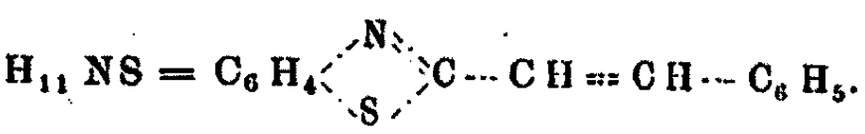
wurde durch die Analyse eines in schönen, gelben Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt, welches beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Salz und Platinchlorid erhalten wird. Das Salz krystallisirt mit 5 Mol. Wasser. Dem Platinsalze

$$2(C_{14}H_{11}NS.HCl)PtCl_4 + 5H_2O$$

entsprechen 20.69 pCt. Platin, gefunden wurden in dem *in vacuo* getrockneten Salze 20.51 und 20.68 pCt. Die 5 Mol. Wasser entweichen bei 100°. Der theoretische Wassergehalt beträgt 9.42 pCt., gefunden wurden 9.65 pCt. Es ist auch das bei 100° getrocknete Platinsalz analysirt worden; gefunden wurden 22.85 und 22.84 pCt. Platin, während die Theorie 22.89 pCt. verlangt.

Schmilzt man das salzsaure Salz der Base mit Alkali, so werden Amidophenylmercaptan, welches durch die Umwandlung in Disulfid erkannt wurde und Phenylessigsäure, durch ihren Schmelzpunkt (76°) identificirt, zurückgebildet.

Zimmtsäurederivat des Amidophenylmercaptans. Zimmtsäure und Amidophenylmercaptan wirken mit der allergrössten Leichtigkeit schon bei gelindem Erwärmen aufeinander ein; es entwickelt sich Wasser, welches sich alsbald an dem kalten Halse des Ballons anlegt. Nachdem die Mischung einige Zeit lang auf dem Sandbade digerirt worden ist, lässt man erkalten und erhitzt das Reactionsproduct mit Natronlauge, in welcher, was von den Componenten unverändert geblieben ist, aufgelöst wird. Der ungelöst gebliebene Rückstand, mit Wasser gewaschen, und ein paar Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert dicke stark lichtbrechende Prismen, welche bei 111° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel:



$$C_{15}H_{11}NS = C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdots CH=CH\cdots C_6H_5.$$

	Theorie		Versuch
C_{15}	180	75.95	75.71
H_{11}	11	4.64	5.03
N	14	5.91	—
S	32	13.50	—
	235	100.00.	

Der Zimmtsäure-Abkömmling ist eine schwache Base; er löst sich in concentrirter Salzsäure, aber die Lösung wird durch Wasser zerlegt. Die starke Lösung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz; allein mehrfache Analysen zeigten, dass dieses Salz nicht ohne Zersetzung gewaschen werden kann.

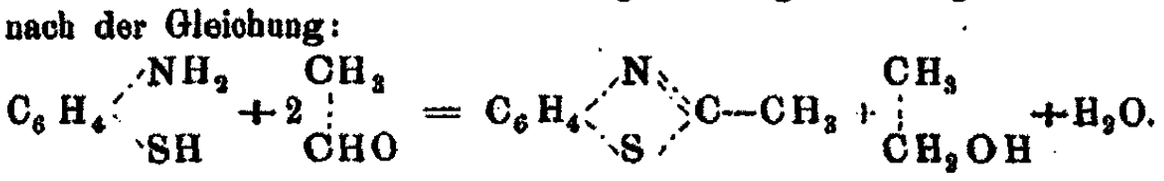
Durch Schmelzen der Base mit Kaliumhydroxyd wird das Amidophenylmercaptan zurückgebildet; die Zimmtsäure geht hierbei in Benzoësäure über.

Gelegentlich der im Vorstehenden beschriebenen Versuche über das Amidophenylmercaptan habe ich das Verhalten dieser höchst reactionsfähigen Verbindung auch noch gegen einige andere Körpergruppen mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Von den Ergebnissen meiner Versuche will ich hier nur noch die Beobachtung mittheilen, dass die durch die Einwirkung der Säuren und ihrer Chloride auf das Mercaptan gewonnenen Verbindungen auch bei der Behandlung desselben mit den zugehörigen Aldehyden und Nitrilen gebildet werden.

Als man Amidophenylmercaptan mit käuflichem Acetylaldehyd eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzte, wurde ein Reactionsproduct erhalten, welches nach dem Versetzen mit Natronlauge bei der Destillation mit Wasserdampf reichliche Mengen von Aethenylbase lieferte. Die Eigenschaften des so erhaltenen Productes stimmten mit denen des mit Hülfe des Essigsäureanhydrids oder des Acetylchlorides gewonnenen vollkommen überein. Zum Ueberfluss wurde das Platinsalz analysirt. Man erhielt 27.69 pCt. Platin, während die Theorie 27,74 pCt. verlangt.

Man kann kaum zweifeln, dass gleichzeitig Alkohol gebildet wird nach der Gleichung:



Ich will aber nicht unterlassen zu bemerken, dass der verhältnissmässig kleine Maassstab, in welchem der Versuch angestellt wurde, den experimentalen Beweis der Alkoholbildung nicht gestattet hat.

Nach diesem Ergebnisse konnte man nicht zweifeln, dass sich bei der Einwirkung des Bittermandelöls auf das Mercaptan die vielfach besprochene Benzenylverbindung bilden werde. Schon nach kurzer Digestion der beiden Substanzen am Rückflusskühler ist die Umbildung

vor sich gegangen. Das entstandene Benzenylamidophenylmercaptan wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunkts (115°) identificirt. Hier muss also als Nebenproduct Benzylalkohol entstehen.

Noch will ich endlich erwähnen, dass auch der Salicylaldehyd mit Leichtigkeit auf das Amidophenylmercaptan einwirkt. Eine Mischung beider Substanzen erstarrt schon nach kurzem Sieden zu einer gelblichen Krystallmasse. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, atlasglänzende Nadeln erhalten, welche bei 129° schmolzen. Der neue Körper ist gleichzeitig Base und Säure. In concentrirter Salzsäure löst er sich auf und erzeugt ein gut krystallisirendes Salz, welches schon durch Wasser zersetzt wird. Mit Platinchlorid liefert die Lösung einen krystallinischen Niederschlag. Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe in der Verbindung bedingt ihre Löslichkeit in Alkalien. Diese Lösungen zeigen namentlich in Gegenwart von Alkohol eine sehr auffallende eigenthümliche bläuliche Fluorescenz.

Man konnte nicht zweifeln, dass hier eine hydroxylirte Benzenylverbindung vorlag, welche Hr. Eduard Schuhwirth vor Kurzem im hiesigen Laboratorium auf einem anderen Wege, nämlich durch die Einwirkung von Schwefel auf Phenylsalicylamid gewonnen hat, und über welche derselbe in der Kürze des Näheren berichten wird. Die von demselben bereits festgestellte Zusammensetzung

$$C_{13}H_9NSO = C_6H_4\begin{<}{N}{S}\end{>}C\cdots C_6H_4OH$$

wurde durch die Analyse der aus dem Salicylaldehyd erzeugten, bei 100° getrockneten Substanz bestätigt.

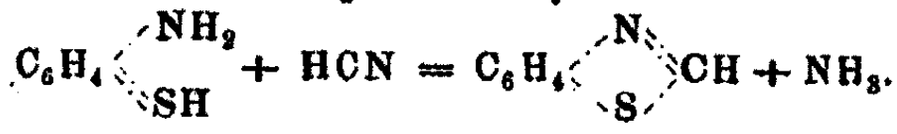
		Theorie	Versuch	
C_{13}	156	68.72	68.34	68.54
H_9	9	3.96	4.22	4.20
N	14	6.17	—	—
S	32	14.16	—	—
O	16	7.05	—	—
	227	100.00.		

Durch Schmelzen der Salicylsäure-Verbindung mit Kaliumhydroxyd entsteht einerseits Amidomercaptan, andererseits Salicylsäure.

Dass sich bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf das Mercaptan gleichzeitig, wie die Theorie voraussetzen lässt, Saligenin erzeuge, bleibt noch experimentell nachzuweisen.

Was schliesslich die Einwirkung der Nitrile anlangt, so konnte es nach dem was bei der Behandlung des Amidophenylmercaptans mit Cyangas beobachtet worden (vergl. S. 1228) kaum zweifelhaft sein, dass sich auch in dieser Reaction die geschwefelten Basen würden

gewinnen lassen. In der That wird denn auch bei der Wechselwirkung zwischen salzsaurem Amidophenylmercaptan und Cyankalium, alsbald unter Ammoniakentwickelung die Methenylbase erhalten:



Die Reaction vollzieht sich schon unter gewöhnlichem Druck, wenn die wässerigen Lösungen der beiden Körper gelinde mit einander erwärmt werden.

Substituirt man der Blausäure Acetonitril oder Benzonitril, so wird beziehungsweise die Aethenyl- oder die Benzenylbase erzeugt. Man muss aber in diesem Falle die beiden Bestandtheile einige Zeit lang in geschlossener Röhre bei 180° mit einander digeriren. Die beiden Basen werden alsdann aber auch in reichlicher Menge erhalten.

Mit lebhafter Dankbarkeit gedenke ich am Schlusse dieser Arbeit der trefflichen Hülfe, welche mir die HH. F. Mylius und N. Nagai bei der Ausführung derselben geleistet haben.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss der Moleculargewichte von Substanzen zu den specifischen Gewichten derselben im flüssigen Zustande von A. E. Thorpe, Fortsetzung (*Chem. soc. 1880, I, 327*), lässt sich im Auszug nicht wiedergeben. Schotten.

Ueber die Einwirkung des Phosphoniumjodids auf Schwefelkohlenstoff von Hans Jahn (*Wien, Acad. Ber. LXXX, II, 1089*). Siehe *diese Berichte XIII, 127 u. 614.*

Ueber die Oxydation der Haloidsalze von Hans Schulze (*Journ. pr. Chem. N. F. 21, 407*). Der Verfasser bespricht das Verhalten der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Metalle beim Behandeln mit Sauerstoff, Kaliumchlorat, Chromat, Kieselsäure, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure in der Hitze, indem er eine gedrängte Uebersicht sowohl über die bekannten als neu beobachteten Thatsachen giebt. Von letzteren sowie von den gewonnenen allgemeinen Anschauungen sind folgende hervorzuheben: Entgegen der

allgemein verbreiteten Annahme, dass gewisse Chloride nur einer Zersetzung durch Wasserdampf unterliegen, indem sie beim Glühen theilweise in Oxyde übergehen, wird festgestellt, dass durch Ueberleiten von trocknem Sauerstoff über die rothglühende Substanz unter Freiwerden von Chlor theilweise in Oxyde verwandelt werden: Die Chloride des Lithiums, Calciums, Strontiums, Magnesiums, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts, Zinks, Aluminiums, Chroms, Bleis, Kupfers. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Bariumchlorid, Quecksilberchlorid und Silberchlorid werden bei dieser Behandlung nicht zersetzt. Zinnchlorür liefert Zinnoxyd und Zinnchlorid, Zinnchlorid bleibt für sich unangegriffen, wenn man es mit Sauerstoff gemengt durch ein glühendes Rohr leitet, giebt aber mit Sauerstoff über glühenden, platinirten Asbest geleitet, ebenfalls Chlor ab. Im Allgemeinen ergiebt sich, dass Sauerstoff um so leichter aus glühenden Chloriden Chlor frei macht, je schwieriger Chlor aus dem glühenden Oxyde des betreffenden Metalles Sauerstoff abzuscheiden vermag. Die Bromide verhalten sich den Chloriden analog, nur wird bereits Bariumbromid, wenn auch unbedeutend, zersetzt. Von den Jodiden geben Kaliumjodid und Natriumjodid das Jod zum Theil, die übrigen, mit Ausnahme der nicht zersetzbaren Jodide von Silber und Quecksilber, ganz ab. Die Zerlegbarkeit nimmt demnach im Verhältniss zu dem Atomgewicht der Halogene zu. Von den Fluoriden wird festgestellt, dass sie, im Gegensatz zu den Versuchsresultaten von Fremy durch trockenen Sauerstoff beim Glühen nicht zersetzt werden. Fremy hatte mit Platinröhren operirt, welche unmittelbar von der Flamme bespült wurden, daher zur Diffusion von Verbrennungsgasen Veranlassung gaben. Beim Schmelzen mit Kaliumchlorat werden die Chloride, Bromide und Jodide mit Ausnahme derjenigen des Silbers und Quecksilbers in Halogen und Oxyde zerlegt, viele unter Erglühen. Zum Schluss wird noch das Verhalten der Haloidsalze gegen Sauerstoff beim Glühen mit Säureanhydriden untersucht, wodurch im Allgemeinen die Resultate der Untersuchungen Schönbeins über diesen Gegenstand bestätigt werden. Hinsichtlich weiterer Details muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Myllus.

Ueber Borowolframate von D. Klein (*Bull. soc. chim. XXXIII, 406 — 409*). Aus einem Gemisch gleicher Gewichte Wolframsäurehydrat und dem Kaliumpentametaborat, $KH_4Bo_5O_{10} + 2H_2O$, werden zu radialfasrigen Massen angeordnete, nadlige Krystalle erhalten, die sehr beständig und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind; ihre Zusammensetzung ist gegeben durch den Ausdruck $2K_2O.12WO_3Bo_2O_3 + 15H_2O$ = Kaliumborododecitungstat. Das entsprechende Bariumsalz krystallisirt in derben, glänzenden

Octaëdern, und enthält 20 Moleküle Krystallwasser. Hinsichtlich der Krystallform sind die beiden Salze den entsprechenden Salzen der Metawolframsäure $R_2O\,4WO_3$, sehr ähnlich resp. damit identisch.

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber einige Reaktionen des tertiären Butyljodids von L. Dobbin (*Chem soc. 1880, I, 236*). Tertiäres Butyljodid — dargestellt durch Zersetzung von primärem Isobutyljodid mit alkoholischem Kali und Einleiten des so gewonnenen Isobutylens in concentrirte Jodwasserstoffsäure — wird, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln zwei Tage in Berührung gelassen, glatt in Trimethylcarbinol übergeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge trocknen Zinkoxyds gemischt, wird es in Isotributylen, $C_{12}H_{24}$, übergeführt. Mit metallischem Natrium auf dem Wasserbad erhitzt, zerfällt das tertiäre Butyljodid in Isobutylen, Isotributylen und Wasserstoff.

Schotten.

Ueber eine Entstehungsweise von Acetal von R. Engel und de Girard (*Bull. soc. chim. 33, 457*. Vergl. *diese Berichte XIII, 1022*).

Verfahren zur continuirlichen Herstellung von Essigäther von J. A. Pabst (*Bull. soc. chim. XXXIII, 350—351*). Das Verfahren ist demjenigen der Aethylätherbereitung nachgebildet. 50 ccm Schwefelsäure und ebenso viel Cubikcentimeter Alkohol werden in einer Retorte auf 140° erhitzt, dazu lässt man ein Gemisch von 1 L Alkohol (96 pCt.) und von 1 L Essigsäure (93 pCt.) langsam einfliessen. Zunächst geht etwas Aethyläther, dann eine Flüssigkeit über, welche ziemlich constant 85 pCt. Essigäther enthält. Die Reaktion verläuft zwischen 130—135°; bei 145° entsteht bereits schweflige Säure. Die Ausbeute betrug 1350 g d. h. 78 pCt., resp. 90 pCt. der theoretischen Menge. Hinsichtlich der Löslichkeit des Essigäthers in gesättigter Chlorcalciumlösung ist zu bemerken, dass reiner Essigäther nicht aufgenommen wird, wohl aber, wenn er mit 90 pCt. Alkohol vermischt ist: 1 Volum Essigäther, 1 Volum Alkohol und 2 Volum Chlorcalciumlösung gaben eine homogene Flüssigkeit. Der Essigsäuremethyläther lässt sich der Aethylverbindung analog gewinnen, bei dem Versuch den essigsauren Amyläther zu bereiten, traten jedoch Nebenreaktionen ein. Um die wechselseitige Vertretung der Alkohole bei der Aetherbildung zu verfolgen, liess Verfasser in ein Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Aethylalkohol eine Mischung von je 100 ccm Methylalkohol und Essigsäure einfliessen. Die ersten Destillate enthielten wesentlich Methylacetat, die letzten reines Aethyl-

acetat, im Kolben fanden sich ungefähr gleiche Mengen Schwefel- und Aethylschwefelsäure, ausserdem Alkohol, Essigsäure und zurückgebliebenes Aethylacetat. Gabriel.

Herstellung von Acetonitril von E. Demarçay (*Bull. soc. chim. XXXIII, 456—457*). Wird Acetamid unter Zusatz von etwas Eisessig über dessen Siedepunkt erhitzt [in einem Kolben, der mit Le Bel-Henninger'schem Dephlegmator (vgl. *diese Berichte VII, 1084*) von genügender Länge versehen ist, damit kein Acetonitril übergeht], so destillirt eine Flüssigkeit, die, mit Pottasche von Wasser und von Essigsäure befreit, reines Acetonitril darstellt; die Ausbeute ist vorzüglich, doch verläuft die Reaktion sehr langsam: 400—500 g Acetamid brauchen zur Umsetzung eine volle Woche (Tag und Nacht). Gabriel.

Ueber die Constitution der Rosanilinsalze und analoger Farbstoffe von Rosenstiehl (*Bull. soc. chim. XXXIII, 342—350*). Ist eine Discussion der in neuerer Zeit aufgestellten Constitutionsformeln der Farbstoffe, welche sich in kurzem Auszug nicht wiedergeben lässt. Gabriel.

Einwirkung des Broms auf Diphenylmethan von C. Friedel und M. Balsohn (*Bull. soc. chim. XXXIII, 337—342*). Das angewandte Diphenylmethan wurde aus Benzylchlorid (100 g) und Benzol (500 g) unter allmählichem Zusatz von Aluminiumchlorid (30—40 g) bereitet. (50—60 g Ausbeute).

1) Diphenyldibrommethan, $(C_6H_5)_2CBr_2$, entsteht, wenn man bei 140—150° nach und nach 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Diphenylmethan fliessen lässt. Bei einem Versuch, das braune, flüssige, bald erstarrende Reaktionsprodukt zu reinigen, trat unter anderen Zersetzungsprodukten (wahrscheinlich) Tetraphenyläthylen vom Schmelzpunkt 240° auf (unrein bromhaltig; das reine schmilzt bei 220°, vgl. Städel, *diese Berichte VI, 189; IX, 562*), welches in Toluol gelöst, über Wasser geschichtet und mit Natrium behandelt, fast völlig bromfreie, bei 204—206° schmelzende Nadeln lieferte, die der Analyse nach als Tetraphenyläthan anzusprechen waren. Das Diphenyldibrommethan zerfällt mit Wasser bei 150° grösstentheils nach folgender Gleichung:

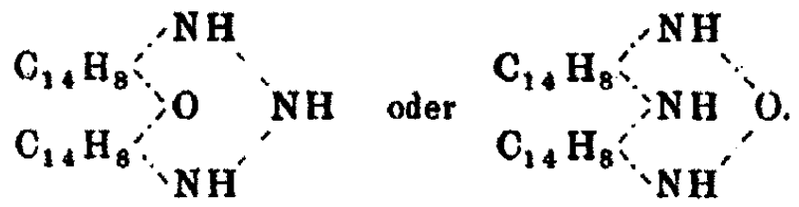
$$(C_6H_5)_2CBr_2 + H_2O = \underset{\text{Benzophenon}}{(C_6H_5)_2CO} + 2HBr,$$

wodurch die angenommene Constitutionsformel bestätigt war; eine gewisse Menge bleibt bromhaltig, woraus zu schliessen ist, dass bei Einwirkung des Broms auf Diphenylmethan ein Theil des Halogens in Phenylkerne eingetreten war.

2) Diphenylmonobrommethan, $(C_6H_5)_2CH.Br$, wird aus 1 Molekül Diphenylmethan und 1 Molekül Brom bei 150° erhalten. Zwischen Fliesspapier von anhaftendem Oel befreit, bildet es fast

weisse, bei 45° schmelzende Krystalle, welche sich bei der Destillation zersetzen. Die in der aufgelösten Formel angegebene Lagerung des Bromatoms erhellt aus folgenden Umsetzungen: Mit Alkohol, schneller mit alkoholischem Kali giebt der Bromkörper Linnemann's Aethylbenzhydroläther $(C_6H_5)_2HC.OC_2H_5$. Siedepunkt 288°. (*Ann. Chem. Pharm. 133, 17* [1])); durch amylalkoholisches Kali erhielt man Amylbenzhydroläther, $(C_6H_5)_2H.C.OC_5H_{11}$, bei ca. 310° siedend. Kaliumacetat giebt essigsaures Benzhydrol $(C_6H_5)_2H.C.O.C_2H_3O$. Siedepunkt ca. 300°, woraus durch alkoholisches Kali Benzhydrol vom Schmelzpunkt 65° abgeschieden wird; letzteres entsteht auch neben Benzhydroläther $C_6H_5(C_{13}H_{11})_2O$ vom Schmpkt. 110°, wenn Diphenylmonobrommethan mit Wasser entweder gekocht oder bei 150° digerirt wird: auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, allerdings langsamer, die Umwandlung des Diphenylmonobrommethans in Benzhydroläther. Gabriel.

Ueber das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak von E. von Sommaruga (*Wien, Acad. Ber. LXXXI, II, 204*). Wurde Phenanthrenchinon mit Alkohol übergossen und trocknes Ammoniak bis zur Sättigung, eingeleitet, so bildete sich das schon von Anschütz und Schultz und von Zincke beobachtete Phenanthrenchinonimid. Nach 36stündiger Digestion der mit den Imidkrystallen durchsetzten Lösung in einem Franklandschen Digestor bei 100° blieb eine noch stark nach Ammoniak riechende, gelbbraun gefärbte Lösung mit reichlicher Krystallausscheidung. Die Lösung enthält neben einem Harz, das fast die Hälfte des Gewichts des angewendeten Phenanthrenchinons beträgt, aber kein solches ist, zwei krystallisirte Körper. Der eine, der von kaltem Alkohol nicht aufgenommen wird, hat basische Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_{28}H_{19}N_3O$ (Schmelzpunkt 282°). Dass der Körper in Eisessiglösung mit Zinkstaub behandelt, nicht zerfällt, spricht für eine symmetrische Formel:



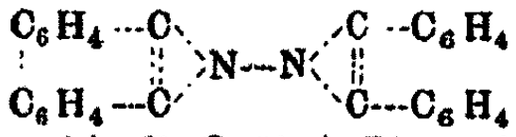
Der zugleich mit dem Harz von kaltem Alkohol aufgenommene Körper wird mit Salzsäure ausgezogen; er scheint Phenanthrendiimid zu sein $C_{14}H_8(NH)_2$. Der von der ursprünglichen alkoholischen Lösung abfiltrirte, krystallinische Rückstand enthält zwei Körper, deren einer sich mit Eisessig ausziehen lässt. Aus wenig Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, oder aus Eisessiglösung durch Alkohol

[1]) Dort ist offenbar in Folge eines Druckfehlers der Siedepunkt zu 188° angegeben.

gefällt, oder noch besser erst nach Behandlung der Eisessiglösung mit Zinkstaub durch Alkohol gefällt, wurde der Körper in weissen Krystallen erhalten und erwies sich bei der Analyse als dem vorerwähnten Diphenanthrenoxytriimid isomer (Schmelzpunkt über 300°); es kommt ihm wahrscheinlich die andere der symmetrischen Formeln zu. Der in Eisessig unlösliche Körper ist der von Anschütz und Schultz beschriebene, in viel concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Körper, für den sie annähernd die Formel $C_{14}H_{10}N_2$ gefunden hatten. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb der Siedetemperatur des Schwefels; durch mehrmalige Sublimation gereinigt, ergab er die Formel $C_{28}H_{16}N_2$. Er soll Diphenanthrenazotid heissen, enstanden nach der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_8O_2 + 2\,NH_3 = C_{28}H_{16}N_2 + 3\,H_2O + O;$$

die Strukturformel dürfte



sein; diese Formel spricht für Gräbe's Phenanthrenchinonformel, in der die zwei Sauerstoffatome mit einander verbunden sind.

Schotten.

Untersuchungen über das Pikrotoxin von L. Barth und M. Kretschy (*Wien, Acad. Ber. LXXXI, II, 7*). Durch fraktionirte Krystallisation aus Benzol und nächstdem aus Wasser lassen sich aus Pikrotoxin drei Bestandtheile aussondern: Pikrotoxin, Pikrotin und Anamirtin und zwar im Mengenverhältniss von 32 : 66 : 2. Pikrotoxin (Schmelzpunkt 201°) reducirt Silbernitrat besonders bei Zusatz von Ammoniak, und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen; es ist ausnehmend bitter und sehr giftig. Aus zahlreichen Analysen lässt sich die Formel $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ berechnen. Unter nicht ermittelten Umständen erleidet es beim Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser Veränderungen, welche sich im Schmelzpunkt und im Kohlenstoffgehalt bemerklich machen. — Pikrotin, in Benzol schwerer löslich (Schmelzpunkt 250—251°), zeigt sonst dieselben Eigenschaften, ist aber nicht giftig. Seine Zusammensetzung ist $C_{25}H_{30}O_{12}$ mit wechselndem Krystallwassergehalt; wahrscheinlich ist es identisch mit dem Hydrat des Pikrotoxids von Paterno und Oglialoro (*diese Berichte XII, 685, Gazz. chim. VII, 193 u. IX, 57*). Anamirtin, beim Umkrystallisiren des neuen Pikrotoxins aus Wasser in den Mutterlaugen gefunden, hat neutrale Reaktion, reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch Fehling'sche Kupferlösung, hat kaum bittern Geschmack und ist nicht giftig. Die Analysen entsprechen ungefähr der Formel $C_{19}H_{24}O_{10}$. Schotten.

Hopfenbitter und Hopfenharze von Max Issleib (*Arch. Pharm. XIII, 345*). Der Bitterstoff des Hopfens, von welchem in den Hopfen-

zapfen 0.004 pCt., in den Hopfendrüsen 0.11 pCt. enthalten sind, wird am besten aus letzteren gewonnen, indem man dieselben fein reibt, mit Quarzsand vermischt, durch kaltes Wasser erschöpft, den Auszug mit Knochenkohle mehrere Tage digerirt, bis er den bittern Geschmack verloren hat, die Kohle mit Alkohol auskocht, diesen abdestillirt, den Rückstand mit Wasser versetzt, und nach Entfernung des ausgeschiedenen Harzes die so erhaltene wässrige Lösung mit Aether ausschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers erhält man dann den Bitterstoff als hellgelbe, in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether leicht lösliche Masse, deren wässrige Lösung durch Alkalien tief gelb gefärbt und von Bleizucker, Bleiessig und Gerbstoff nicht gefällt wird. Seine Zusammensetzung wurde $C_{29}H_{46}O_{10}$ gefunden. Mit Säuren zerfällt er unter Aufnahme von Wasser in Lupuliretin ($C_{10}H_{16}O_4$) und Lupulinsäure ($C_{48}H_{92}O_{24}$), deren Barytsalz, $C_{48}H_{90}BaO_{24}$, mit $5\,H_2O$ krystallisirt. — Das oben erwähnte Harz hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$. — In der durch Aether vom Hopfenbitter befreiten, wässrigen Lösung des Lupulinextraktes findet sich ein Körper, welchem die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_6$ zugeschrieben wird. Myllus.

Physiologische Chemie.

Ueber das Chlorophyll (zweite Abhandlung) [1]), von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem. IV, 193*). Das Chlorophyllan wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht merkbar verändert. Erst beim Erhitzen desselben mit Aetzkali auf 170° und allmähliche Steigerung der Temperatur bis 260—290° tritt Zersetzung ein. Als Produkte derselben wurden erhalten: 1) Ammoniak (oder eine Ammoniakbase von niedrigem Molekulargewicht); 2) ein neutraler Körper, der aus der alkalischen, wässerigen Lösung durch Aether aufgenommen wird und schwer krystallisirt (9.5 pCt. des angewandten Chlorophyllans); 3) eine in Aether mit purpurrother Farbe lösliche Säure, die Dichromatinsäure, die das Hauptprodukt der Einwirkung von Aetzkali auf das Chlorophyllan darstellt (Ausbeute etwa $\frac{2}{3}$ des angewandten Chlorophyllans), und durch höchst merkwürdige, optische Eigenschaften ausgezeichnet ist. Die Dichromatinsäure, $C_{20}H_{34}O_3$, ist leicht zersetzlich und krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung nur unvollkommen, sie ist einbasisch und bildet ein rothes Bariumsalz, $(C_{20}H_{33}O_3)_2Ba$, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Die ätherische Lösung der Dichromatin-

[1]) Diese Berichte XII, 1555.

säure ist schön purpurroth, stark fluorescirend, in äusserster Verdünnung noch rosenroth gefärbt. Im durchfallenden Lichte zeigen die Lösungen bei der spektroskopischen Untersuchung 6 Absorptionsbänder, die zwischen den Linien *C* und *F* deutlich erkennbar sind. Das Spektrum des Fluorescenzlichtes in der Lösung besteht aus zwei nahe bei einander stehenden, ungefähr gleich breiten, rothen Lichtbändern, die durch einen schmalen, völlig dunkeln Zwischenraum getrennt sind. Die Stellung der beiden Lichtbänder im Spektrum des Fluorescenzlichtes entspricht fast genau den beiden ersten Absorptionsbändern des Spektrums im durchfallenden Lichte zwischen *C* und *D*. Das Chlorophyll zeigt dieselbe Uebereinstimmung zwischen fluorescirendem Lichte und der Lichtabsorption bei durchfallendem Lichte, wenn auch die Lage der Absorptionsstreifen und des Fluorescenzlichtes im Spektrum eine andere ist, als bei der Dichromatinsäure. Die Dichromatinsäure zersetzt sich schon beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung theilweise unter Abscheidung eines in Aether schwer löslichen, violett-schwarzen Körpers, der in seinen Absorptionserscheinungen grosse Aehnlichkeit mit der Dichromatinsäure zeigt. Bei gelinder Einwirkung von Säuren entsteht aus der Dichromatinsäure ein anderer, durch seine optischen und chemischen Eigenschaften wesentlich verschiedener Farbstoff, das Phylloporphyrin. Dieser Körper ist in wässeriger Säure mit bläulicher Purpurfärbung löslich und wird aus der Lösung durch vorsichtige Neutralisation mit Barytwasser als flockiger Niederschlag gefällt, der zu einer fast schwarzen Masse mit violettem Metallglanz trocknet. Die Lösung des Phylloporphyrins zeigt in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen eine sehr auffallende Aehnlichkeit mit einem von Hoppe-Seyler durch Spaltung des Hämoglobins mittelst Säuren früher dargestellten Farbstoffe, dem Hämatoporphyrin [1]). Bezüglich der Einzelheiten, insbesondere der optischen Eigenschaften der beschriebenen Farbstoffe, muss auf das Original verwiesen werden. Baumann.

Ueber das Legumin, A. Bleunard (*Compt. rend. 90, 1080*, vergl. *d. Ber. XIII, 1032*). 100 g Legumin lieferten nach 48stündigem Erhitzen mit 300 g Barythydrat auf 150° folgende Produkte: Ammoniak 4.5 g; Kohlensäure 3.1 g; Oxalsäure 4.38 g; Essigsäure 2.8 g; Rückstand (Amidosäurengemenge) 100 g. Letzterer bestand aus: Tyrosin 3 g; $C_{10}H_{20}N_2O_4$ und Amidobaldriansäure 31 g; $C_9H_{18}N_2O_4$ 15 g; $C_7H_{14}N_2O_4$ und Alanin 51 g. Baumann.

Ueber das Vorkommen von Ammoniak in Pflanzen, H. Pellet (*Compt. rend. 90, 876 und 927*). Die Bestimmungen des Ammoniaks wurden in folgender Weise ausgeführt: 5 g der frischen oder

[1]) Hoppe-Seyler, physiolog. Chemie, Theil III, S. 893 und 897, 1879.

bei niederer Temperatur getrockneten, zerkleinerten Pflanzen wurden mit 200 ccm Wasser und 5ccm reiner Salpetersäure eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt; hierauf wurde mit 4 g Magnesia gesättigt und destillirt. Im Destillate wurde das Ammoniak in üblicher Weise bestimmt. Bei verschiedenen Pflanzen wurden in 100 g folgende Mengen von Ammoniak gefunden:

Zuckerrüben: in den trockenen Blättern . . . 0.155 g,
„ in den Samen von 1878 . . . 0.168 g,
„ in den Samen von 1879 . . . 0.216 g,
„ in den trockenen Wurzeln . . 0.196 g und 0.147 g,
Getreide: Samen . . . . . 0.16 g,
Leinmehl . . . . . 0.188 g.

Pellet kommt zu dem Schlusse, dass das Ammoniak in den untersuchten Pflanzen ganz, bez. zum grösseren Theile, in Form von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium enthalten sei. Baumann.

Zur Kenntniss der Magenverdauung der Fische, von Richet und Mourrut (*Compt. rend. 90, 879*). Das Verdauungsvermögen der Magenschleimhaut ist bei verschiedenen Fischen sehr ungleich. Während 5 g des Magens einer Scylliumart in einigen Stunden mit Leichtigkeit 6 g Fibrin lösen, sind 40 g der angesäuerten Magenschleimhaut von *Lophia piscatorius* kaum im Stande 3 g Fibrin zu peptonisiren. Die Acidität des Magensaftes schwankt zwischen 0.6 und 1.5 pCt., auf Salzsäure berechnet. In neutraler Lösung ist das Magensaftferment unwirksam, ebenso hört die Wirksamkeit auf, wenn der Säuregehalt über 2.5 pCt. Salzsäure beträgt. Wie bei den höheren Wirbelthieren ist auch bei den Fischen der Magensaft zur Zeit der Verdauung am reichsten an Pepsin, während zu anderen Zeiten ein saures, aber wenig wirksames Sekret gebildet wird. Mit der Temperatur steigt die Wirksamkeit des Fermentes; indessen löst dasselbe auch bei niederer Temperatur noch erhebliche Mengen von Fibrin. Bei 40° ist Magensaft vom Hunde wirksamer, als der vom Fische; bei 32° war das Verhältniss umgekehrt. Baumann.

Analytische Chemie.

Ueber die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kaliumferrooxalats und einige durch dasselbe hervorgerufene Reaktionen von J. M. Eder (*Wien, Acad. Berichte LXXXI, II. 196.* Vgl. *diese Berichte XIII, 500).*

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker von J. M. Eder (*Wien, Acad. Berichte LXXXI, II, 204.* Vgl. *diese Berichte XIII, 502*).

Ueber die Abscheidung der Kieselsäure bei der Analyse von Kalksteinen, Eisenerzen und anderen Mineralien von H. Rocholl (*Chem. News 41, 234*). Während das Auflösen der Mineralien in Salzsäure oftmals als unlöslichen Rückstand ausser Kieselsäure (und Schwerspath) Thon ergiebt, der dann, um eine Kieselsäurebestimmung zu bewirken noch mit alkalischen Flussmitteln geschmolzen werden muss, erhält man durch Auflösen sogleich reine Kieselsäure, wenn man die übrigen Bestandtheile des Minerals selbst als Flussmittel wirken lässt. Zu diesem Zwecke glüht man die feingepulverten Kalksteine oder Erze möglichst heftig, löst sie hierauf in Salzsäure und verfährt im übrigen unter Beachtung der bekannten Massregeln zur Bestimmung der Kieselsäure. Die Anwendbarkeit der Methode erstreckt sich bis auf ein Vorhandensein von 25 pCt. Kieselsäure, darüber hinaus ist die Methode nicht verwendbar. Mylius.

Ueber die Anwesenheit von Stickstoff in Eisen und Stahl von Alfred H. Allen (*Chem. News 41, 231*). Die Annahme von Stahlschmidt, dass der Stickstoff in den Eisensorten als Eisennitrid, Fe_4N_2, enthalten ist, wird dadurch unterstützt, dass, wenn Wasserdampf über rothglühendes Eisen geleitet wird, dieses während der Oxydation den Stickstoff als Ammoniak abgiebt. Zur quantitativen Bestimmung ist dieses Verhalten nicht verwendbar, da die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf zu lange Zeit in Anspruch nimmt. Sehr leicht aber und mit wenig Material ist die Bestimmung auszuführen, wenn man den Stickstoff durch Auflösen des Eisens in Säure, in Ammoniaksalz verwandelt (Boussingault, Bouis) und die Bestimmung mit Nessler's Reagens beendet. Da sich herausgestellt hat, dass Anwesenheit von Luft während der Lösung des Eisens auf die Bestimmung ohne Einfluss ist, so löst man ohne besondere Vorsichtsmassregeln 1 g des Untersuchungsmaterials in 20 ccm. Salzsäure von 1.11 spec. Gew., destillirt nach Zusatz von Aetzkalk ab und bestimmt im Destillat das Ammoniak mittelst Nessler's Reagens colorimetrisch. Die höchste Aufmerksamkeit ist selbstverständlich darauf zu verwenden, dass die Reagentien frei sind von Ammoniak und Salpetersäure. Man überzeugt sich hiervon am besten, wenn man die Operation unter Anwendung von Zink statt Eisen ausführt, wobei Ammoniak im Destillat nicht nachweisbar sein darf. — Die Untersuchung von 17 Eisenmustern lieferte als Resultat, dass der Stickstoffgehalt schwankt von 0.004 pCt. (im Spiegeleisen) bis 0.0172 pCt. (in Stahl). — Aluminium, Zink, Nickel enthielten keinen, Natrium 0.0011, Magnesium 0.0020 Stickstoff. Mylius.

Ueber die Entdeckung von Stärkezucker, welcher raffinirtem Zucker mechanisch beigemengt ist von P. Casamajor (*Chem. News 41, 221*). In Amerika kommt die Verfälschung von raffinirtem

Rohrzucker durch Stärkezucker vor. Um diese zu entdecken, rührt man die verdächtige Probe mit etwas weniger als dem gleichen Gewicht kalten Wassers an. Der Stärkezucker bleibt dann ungelöst. Auch vermag man die Verfälschung zu entdecken, wenn man zunächst ein Stück reinen Zuckers und hierauf den verdächtigen Zucker im Munde zergehen lässt. Ist Stärkezucker vorhanden, so nimmt man dessen bitterlichen Geschmack wahr. — Quantitativ lässt sich der Zusatz von Stärkezucker bestimmen, wenn man die Polarimeterprobe nimmt, darauf invertirt und abermals im Polarimeter untersucht. Die Differenz zwischen der theoretischen Linksdrehung und der gefundenen entspricht dem vorhandenen Stärkezucker. Mylius.

Technische Werthbestimmung des Bitumens in Gesteinen. P. Kienlen (*Bull. soc. chim. XXXIII, 459—461*). Von den hinsichtlich ihres Gehaltes an Bitumen zu untersuchenden Gesteinen werden 10 g, feingepulvert, in einem am unteren Ende mit Glasbahn und Asbest (Glaswolle)-Filter versehenen Glasrohr mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff und Benzol so lange extrahirt, bis die Flüssigkeit nach einstündiger Digestion farblos abläuft; (es genügen im Allgemeinen 3 mal 50 ccm), und das nach dem Verdunsten der Extrakte hinterbleibende Bitumen gewogen: bituminöser Kalkstein von Lobsann (Elsass) ergab 12—16 pCt., gewisse vulkanische Gesteine der Auvergne nahezu 24 pCt. Bitumen. Eisenkiesführende bituminöse Gesteine sind minderwerthig, weil sie einerseits die Metallkessel, in denen die Verarbeitung auf Asphalt erfolgt, angreifen und andrerseits einen Asphalt liefern, der an der Luft brüchig wird. — Asphalte mit 5 pCt. Schwefel oder darüber werden deshalb von der Pariser Strassenverwaltung verworfen. Die Schwefelbestimmung in den Asphalten geschieht nach Schmelzen mit Soda, Salpeter und Kochsalz in der üblichen Weise. Gabriel.

Eisen- und salpeterführende Mineralwässer von E. Willm (*Bull. soc. chim. XXXIII, 450—452*). Betrifft die Analysen der Mineralquellen von Reipertswiller (Rippervillé) in den Vogesen. Es wird hervorgehoben, dass eine derselben beträchtliche Mengen Mangans neben Eisen aufweist; dass in sämmtlichen Salpeter enthalten ist, welcher bei einer $\frac{1}{3}$ des Trockenrückstandes ausmacht; dass der Gehalt an Kali grösser ist als an Natron. Die analytischen Resultate sind zu Tabellen angeordnet. Gabriel.

Ueber die Wässer der Bourboule von A. Riche (*Bull. soc. chim. XXXIII, 452—456.* Vgl. E. Willm, *diese Berichte XIII, 939*). Genaue Analysen ergaben, dass der wichtigste Bestandtheil dieser Wässer, das Arsenik, sich in Folge der von den Quellenbesitzern ausgeführten Anlagen in der Quelle Perrière und Sédaiges nicht, wohl aber in Chousey und la Plage vermindert habe. Diese Ver-

minderung soll indess eine temporäre sein, bedingt durch Eindringen gewöhnlichen Wassers in Folge von Arbeiten an der Quelle. Es wurden nun, um etwaige Schwankungen in der Zusammensetzung der Wässer zu constatiren, in Zeitdistanzen von 1—5 Monaten Proben genommen, analysirt und die Resultate tabellarisch angeordnet, woraus erhellt, dass der Gesammtgehalt an mineralischen Bestandtheilen in Perriére von 1874 (5.180 g) bis 1879 stetig herabgegangen ist (4.970 g). Der Gesammtgehalt an mineralischen Stoffen (4.955 resp. 4.88), sowie an Lithiumchlorid (0.014 resp. 0.016) und an Arsenik (0.0068 resp. 0.0064) stimmen in Chousey und Perrière, — diese Quellen liegen nur zwei Meter von einander entfernt, — merklich überein. Die Zahlen für Arsen schwanken zwischen 0.0051—0.0087; ob das Zusammentreffen des Minimums mit dem Ende der Badesaison (September) zufällig ist oder auf Causalnexus beruht, bleibt abzuwarten.

Gabriel.

---

309. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

W. E. A. Hartmann in Swansea. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 2839 v. 11. Juli 1879.) Die Pfannensäure soll schliesslich nicht in Platin-, sondern in eisernen Gefässen concentrirt werden. Um dies zu ermöglichen, wird der Säure vor ihrem Eintritt in die eisernen Gefässe so viel einer starken Lösung von Eisensulfat zugesetzt, dass sie von ausgeschiedenem Eisensalz getrübt erscheint. Bei weiterem Eindampfen wird das zugesetzte Eisensalz wieder ausgeschieden, so dass schliesslich in der abgezogenen Säure nur Spuren von Eisen vorhanden sind. Ueber der Eisenpfanne befindet sich ein Dom aus Blei, von welchem aus die Säuredämpfe unter Anwendung eines Ventilators in ein anderes Gefäss geführt wurde. Die hier sich verdichtende, verdünnte Säure kommt nicht wieder in die Eisenpfanne. Die von der Bleipfanne kommende Säure fliesst durch eine Rinne in die Eisenpfanne. In die Rinne tropft auch die concentrirte Vitriollösung. Die Säure braucht hier noch nicht vollständig mit Eisensulfat gesättigt zu sein, da sie in der Eisenpfanne sich mit concentrirterer Säure mischt. Aus der Eisenpfanne fliesst die concentrirte Säure continuirlich in eine Reihe von Bleigefässe, in deren letztem eine bleierne Kühlschlange liegt. In diesen Gefässen setzt sich beim Abkühlen der Eisenvitriol nahezu vollständig ab.

Ferdinand Kopfer in Mannheim. Verfahren und Apparat zur Bereitung von Chlorkalk. (D. P. 9398 v. 7. November 1879.) Das Kalkhydrat wird vermittelst einer Centrifuge in die Chlorkammer ausgestreut. Durch einen Trichter gelangt das Kalkhydrat continuirlich in die Centrifuge, deren Axe durch eine Stopfbüchse in dem mit

Wasserverschluss versehenen Deckel geht. Die Centrifuge besteht aus einer oben offenen, unter geschlossenen Trommel von 60—90 cm Durchmesser, deren Seiten von einem Drahtnetz mit Maschen von 0.5 cm Weite gebildet sind.

Frederick Henry Mort in Widnes. Verschluss von Gefässen, die kaustisches Natron enthalten. (Engl. P. 2212 v. 4. Juni 1879.) Die Verbesserung bezieht sich auf die Befestigung und Lösung des nach innen hervorragenden Theiles des Deckels, der im Engl. P. 5052 v. 10. December 1878, beschrieben ist.

Hans Peter Lorenzen in Friedrichstadt. Apparat und Verfahren zur Ammoniakgewinnung bei der Verkohlung von Knochen. (D. P. 9989 v. 21. November 1879.) Die Knochen werden — hauptsächlich zur Darstellung der Knochenkohle für die Zuckerfabriken — in den bisher üblichen Brennöfen und Töpfen verkohlt. Der beim Anheizen sich entwickelnde Rauch zieht durch einen direkten Kanal in den Schornstein. Sobald aber Gase sich entwickeln, wird diese Leitung durch einen Schieber geschlossen, und die Verbrennungs- und Destillationsprodukte werden über eine Schicht glühenden Kalks geleitet. Dieser befindet sich zweckmässig auf der Sohle eines kleinen Flammofens. Dadurch werden die stickstoffhaltigen Stoffe in den Dämpfen zu Ammoniak zersetzt, während Theer und Leuchtgase verbrennen. Von hier aus gelangen die Gase in einen eisernen Behälter, der durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt ist. Hier setzt sich bereits ein beträchtlicher Theil Ammoniumcarbonat ab. Nach Passirung dieses Behälters gelangen die Gase in einen Cokesthurm, wo sie herniederrieselnder Schwefelsäure begegnen. Die unten ankommende Flüssigkeit wird wiederholt auf die Coks gegeben. Deshalb ist es zweckmässig, noch einen zweiten Thurm anzubringen, durch welchen frische Schwefelsäure fliesst, wenn die des erstern schon ziemlich gesättigt ist. Aus dem letzteren gelangen die Gase dann in den Schornstein.

Henry Gutton in Nancy. Verdampfung von Kochsalzsalzlösungen. (Engl. P. 2780 v. 8. Juli 1879.) Eine Reihe geschlossener, mit Schabern versehener Gefässe ist so angeordnet, dass das unterste von den Feuergasen direkt berührt wird; die Dämpfe aus denselben heizen das vertical darüberliegende durch einen doppelten Boden von ersterem getrennte Gefäss und so fort. Oben befindet sich eine offene Pfanne. Das Salz kann unter den Deckeln der Gefässe hinweggezogen werden.

John Berger Spence in London. Verbindung von Metallsulfiden mit Schwefel und Trennung metallischer Schwefelverbindungen. (Engl. P. 2706 v. 3. Juli 1879.) Eisen- und Kupferpyrite im Zustande feinsten Pulvers werden mit 10 bis 40 pCt. ge-

schmolzenem Schwefel vermischt. Die kalt gewordene Masse besitzt ausgezeichnete Härte und metallischen Glanz und ist der vielseitigsten Anwendung fähig. Die verunreinigenden Stoffe setzen sich ab, während die Masse in flüssigem Zustande ist.

Alb. P. G. Daumesnil in Paris. Verfahren, um Metalle mit einem schützenden Ueberzug zu versehen. (D. P. 10059 v. 18. October 1879.) Das Metall erhält einen Ueberzug eines Gemisches von Platinsalmiak und Bleiborat und wird dann stark erhitzt.

Russel Aitken in London. Extraction von Gasen aus geschmolzenen Metallen. (Engl. P. 2227 v. 5. Juni 1879.) Um die occludirten Gase aus den geschmolzenen Metallen zu entfernen, wird der diese enthaltende Behälter (Trog, Tiegel, Converter) mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt.

John Pattinson in Newcastle on Tyne. Fabrikation löslicher Phosphate. (Engl. P. 2204 v. 3. Juni 1879.) Der Phospor in phosphorhaltigem Eisen soll in Alkaliphosphate umgewandelt werden, indem Alkalihydrate, -Carbonate, -Sulfate, -Chloride, -Fluoride, -Nitrate oder -Sulfide dem in Bessemerconverter, der eine basische Ausfütterung hat, befindlichen Eisen hinzugefügt werde.

Samuel Hallsworth in Armley hat ein Patent darauf erhalten, Pyritrückstände mit Sägemehl zu vermischen, die Masse mit Ammoniakwasser anzufeuchten und dann nach längerem Aufbewahren zur Reinigung von Leuchtgas zu benutzen. (!) (Engl. P. 2710 v. 3. Juli 1879.)

C. Komorek in Oberhausen. Darstellung von Zinkweiss aus metallischem Zink mittelst des Bessemer Converters. (D. P. 10079 v. 6. Jan. 1880.) Bis nahe zum Siedepunkt erhitztes Zink wird in einen weissglühenden Converter abgelassen. Beim Blasen tritt das sich bildende Zinkoxyd durch den Converterhals in eine Kammer. Um die hohe Temperatur aufrecht zu erhalten, sollen mit dem Wind sauerstoffabgebende Salze und Kohlenstaub eingeblasen werden. Um aus Erzen Zinkweiss darzustellen, wird der Boden des Converters mit Coksklein besetzt.

Mich. Edm. Savigny und Alfr. Ch. Collineau in Paris. Vegetabilischer Farbstoff. (Engl. P. 2281 v. 9. Juni 1879.) Durch Extraction von Erlen- oder Birkenholz mit Alkalilauge und Fällung durch eine Säure wird eine dunkelbraune, in heissem Wasser lösliche Substanz erhalten, die Cachou ersetzen soll. Die Erfinder nennen den Farbestoff Alnëin.

Bindschedler und Busch in Basel. Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydations-

mittel in einen grünen Farbstoff. (D. P. 10410 v. 10. Juni 1879.) Anstatt die Sulfosäure aus dem Solidgrün (oder Malachitgrün) genannten Farbstoff darzustellen, wird erst die Muttersubstanz desselben, das aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene Tetramethyldiamidotriphenylmethan, in die Sulfosäure umgewandelt und diese mittelst Bleisuperoxyd oder Braunstein in essigsaurer Lösung oxydirt.

Victor Ducancel in Reims. Beizmittel zum Färben von Wolle. (Engl. P. 2219 v. 4. Juni 1879.) 4 Theile Kupfersulfat, 4 Theile Eisensulfat, 2 Theile Schwefelsäure 66°, 3 Theile Weinstein, 1 Theil Thonerde, 1 Theil Natriumsulfat, 1 Theil Kaliumchromat, 3 Theile Oxalsäure.

Pierre Marcellin in Dieulefit, Drôme. Färben von Wolle. (Engl. P. 2225 v. 4. Juni 1879.) Um tiefblau zu färben, werden folgende Materialien angewendet: 10—12 Theile Campêcheholzextract, 1½ Theil Fustikextrat, 12—14 Theile Eisenvitriol, 10 Theile Natriumsulfat, 3 Theile Kupfersulfat, 3 Theile Kaliumbichromat, 24 Theile Galläpfel, 5 Theile Anilinblau.

Franz Dietrich in München. Aufarbeitung der Mutterlaugen bei der Fabrikation der Weinsteinsäure durch theilweises Neutralisiren der sauren Mutterlaugen mit Kalk und Ausfällen von saurem, weinsteinsauren Kalium durch Zusatz von neutralem, weinsteinsauren Kalium. (D. P. 10111 v. 10. August 1879.) Die Mutterlaugen der Weinsäurefabrikation, welche noch 400 bis 500 g Säure pro Liter enthalten sollen, werden mit Kalk oder Kreide versetzt, um die vorhandene Schwefelsäure bis auf $\frac{1}{10}$ abzustumpfen, welcher Rest später Eisen und Thonerde in Lösung halten soll. Dann wird die filtrirte Mutterlauge mit einer Lösung von neutralem Kaliumtartrat versetzt und der dadurch gefällte Weinstein (96 bis 99 procentig) filtrirt. Der Weinstein wird wie üblich mit Kalk zersetzt; das dabei resultirende, neutrale Kaliumtartrat wird wieder benutzt.

Gustav Vibrans in Uefingen. Reinigung des Zuckerrübensulfates vermittelst Kieselsäurehydrats. (D. P. 9664 v. 2. Juli 1879.) Der erwärmte Rübensaft wird pro 100 l mit ½ bis 2 l Kieselsäurehydrat von 10° B. versetzt. Dann wird durch Zusatz von Kalkmilch und Aufkochen eine Fällung hervorgerufen.

Charles Felhoen in New-York. Explosivstoff. (Engl. P. 2266 v. 9. Juni 1879.) Gewöhnliches Schiesspulver, aber ungekörnt und unpolirt, wird mit 10 pCt. Nitronaphtalin vermischt.

Gustav Bischof in London. Conservirung von Butter. (Engl. P. 2290 v. 10. Juni 1879.) Die Butter wird mit einer Schicht Eisenschwamm und Wasser bedeckt, so dass Luft nur nach dem Passiren dieser Schicht zu der Butter gelangen kann.

W. Kubel in Holzminden stellt Desinfections- und Räuchertafeln, bezw. -Säulen durch Tränken von porösen Tafeln aus Gyps oder Thon mit den desinficirenden Stoffen. (D. P. 9520 v. 4. September 1879.)

Schippang & Wehenkel in Berlin. Verfahren zur Herstellung von unjodirtem und jodirtem Collodium in Tafeln. (D. P. 9890 v. 12. September 1879.) Die Collodiumtafeln werden durch gleichzeitige Anwendung von Verdunstung und starkem Druck hergestellt. Eine Tafel von jodirtem Collodium erhält Schichten von gewöhnlichem Collodiom in dem Maasse, dass beim Auflösen gleichmässiges und richtig stark jodirtes Collodium sich bildet.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Juni 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Berichtigungen:

Jahrgang XIII,	No.	6,	S.	607,	Z.	8	v. u. lies:	„Atropasäure“ statt „Tropasäure“.
-	-	-	-	608,	-	6	v. o. lies:	„o = $\frac{1}{4}\breve{P}_3$“ statt „o = $\frac{1}{4}P_3$“.
-	-	-	-	-	-	6	v. o. lies:	„n = $\frac{1}{3}\breve{P}_3$“ statt „n = $\frac{1}{3}P_3$“.
-	-	-	-	-	-	7	v. o. lies:	„b = $\infty\breve{P}\infty$“ statt „b = $\infty P\infty$“.
-	-	-	-	-	-	10	v. o. lies:	„p : p = 110 : $\bar{1}10$“ statt „p : p = 110 : $\hat{1}10$“.
-	-	-	10,	-	1108,	-	6 v. u. sind	die folgenden Worte zu streichen: „welches zuvor in den oberen, kalt bleibenden Theil gebracht war, und ohne Oeffnen des Apparates hinabgestürzt wurde“.
-	-	-	-	1116,	-	10	v. u. lies:	„Methylketol“ statt „Methylketon“.

Sitzung vom 28. Juni 1880.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Michael Wüsten, Bonn;
Arthur Kyber, Dresden;
Dr. Skalweit, Hannover;
Carl Bennert, A. Koelliker, Arthur Meyer, A. Roques, } Strassburg im Elsass;
Edward H. Rennie, A. G. Perkin, B. H. H. Hooker, } London;
Prof. B. Spica, Padua.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hugo Vosswinckel, Bauhofstr. 2, Ir., Anton Heyroth, Grossbeerenstr. 93, II, Theodor Lupp, Louisenstrasse 53, II [bei Panse], Friedrich Bloem, Köthenerstr. 17, II, } Berlin, (durch F. Tiemann und P. Koppe);
Dr. E. Simon, Berlin, S.-O., Adalbertstrasse 71 (durch J. Hörmann und O. Hörmann);
J. P. Venable, Bonn, Chem. Institut (durch O. Wallach und L. Claisen);
Alexander K. Miller, Würzburg, Chem. Leboratorium (durch F. Herrmann und K. Friedrich);
Dr. Otto Mittenzwey, Assistent am Universitäts-Laborat. Erlangen (durch J. Volhard und F. Klein).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt, Jahrg. 1880. Nos 11 u. 12. (Vom Herausgeber.)
90. Wiadomości farmaceutyczne, Tom VII, Nos 4 u. 5. (Vom Herausgeber).
1034. Sprawozdanie z czynności towarzystwa farmaceutycznego Warszawskiego oraz z obrotu Kasy wsparcia podupadłych farmaceutów za rok 1879. Warszawa 1880.
1035. Häusermann, Carl. Ueber die Ausbildung der technischen Chemiker. Sep.-Abdr. (Verf.)
1036. Fischer, Ferd. Ueber die Untersuchung von Schmierölen. Sep.-Abdr. (Verf.)
859. Alexejeff, P. Organische Chemie. 2te. Auflage. Kiew 1880. In russischer Sprache. (Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

310. H. F. Wiebe: Ueber die specifische Wärme und die Ausdehnung der starren Elemente.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die einem starren Körper zugeführte Wärme theilt sich im Allgemeinen in zwei Theile; ein Theil derselben geht in den Körper als Wärme über, während der andere Theil durch Ueberwindung der inneren Cohäsionskräfte in Form von Arbeit latent wird. Es wird hierbei von dem Antheil, der zur Ueberwindung des auf dem Körper lastenden Atmosphärendruckes bei der Volumenvermehrung verbraucht wird, als quantitativ unerheblich abgesehen.

1) Die gesammte Wärmemenge ist gemäss dem Dulong-Petit'schen Gesetz dem Atomgewicht umgekehrt proportional, zeigt aber, für sich betrachtet, keine besonderen Regelmässigkeiten. Eine solche tritt aber hervor, wenigstens für mehrere chemische Familien, sobald man die ganze, dem Körper bis zur Schmelztemperatur zugeführte Wärme in Betracht zieht. Die nachfolgende Tabelle enthält die Daten nach den neuesten Forschungen zusammengestellt; die Bedeutung der einzelnen Columnen ist direkt aus der Ueberschrift ersichtlich.

Es ergiebt sich aus der letzten Columne, dass der Gesammtwärmeinhalt der Körper beim Schmelzpunkt im festen Zustande für die Glieder derselben Gruppe in den meisten Fällen in nahezu einfachen Verhältnissen steht, so in der 1., 2., 4., 6., 7. und 8. Familie; die 3. und 5., sowie die Hauptgruppe der 6. Familie lassen keine ein-

Nummer der chemischen Familie	Element	Spec. Wärme für 1 Centigrad c	Schmelzpunkt t	c . (275 + t)	Einfache Verhältnisse
1.	Li	0.941	180	428	8.54
	Na	0.293	95.6	109	2.55
	K	0.166	62.5	56	1.56
	Cu	0.0952	1054	126	9.14
	Ag	0.0570	954	70	5.14
	Au	0.0324	1035	43	3.14
2.	Mg	0.250	750	256	—
	Zn	0.0955	412	66	2.33
	Cd	0.0567	315	33	1.33
	Hg	0.0319	— 40	7.5	—
3.	Al	0.214	850	241	—
	Ga	0.0790	30.5	24.1	—
	In	0.0570	176	26	—
	Tl	0.0335	290	19	—
4.	Sn	0.0562	235	29	—
	Pb	0.0314	334	19	—
5.	P gelb	0.189	44.5	60	2.30
	P roth	0.170	255	90	3.30
	As	0.0814	500 ?	63 ?	—
	Sb	0.0508	430	36	—
	Bi	0.0308	264	17	—
6.	S	0.178	113.6	69	—
	Se	0.0762	217	37.5	—
	Te	0.0474	489	36	—
	Cr	0.100	1700 ?	197.5 ?	3.66
	Mo	0.0722	1600 ?	135 ?	2.68
	W	0.0334	1700 ?	66 ?	1.66
7.	Mn	0.122	1600 ?	229 ?	—
	Br	0.0843	— 7	22.6	1.23
	J	0.0541	107	21	1.21

Nummer der chemischen Familie	Element	Spec. Wärme für 1 Centigrad c	Schmelzpunkt t	c . (275 + t)	Einfache Verhältnisse
	Fe	0.114	1600 ?	214 ?	5.43
	Ru	0.0611	1800 ?	127 ?	3.42
	Os	0.0311	2500	86	2.43
	Co	0.107	1500 ?	190 ?	5.38
8.	Rh	0.0580	2000 ?	132 ?	(3.44)
	Ir	0.0326	1950	72.5	2.36
	Ni	0.108	1450 ?	186 ?	5.37
	Pd	0.0593	1500	105	3.35
	Pt	0.0325	1775	66.5	2.33

fachen Verhältnisse erkennen. Vermuthungsweise lässt sich aussprechen, dass die latente Schmelzwärme die Ursache sei, weshalb bei diesen Körpern die einfachen Verhältnisse nicht sichtbar werden. Zu bemerken ist noch, dass die specifische Wärme mit der Temperatur variirt, dagegen jedoch ist daran zu erinnern, dass die Veränderung nahezu proportional der Temperatur erfolgt und übrigens auch nicht sehr beträchtlich ist. Es ist noch hervorzuheben, dass die Wärmemengen für die beiden Modificationen des Phosphors in dem einfachen Verhältnisse 2 : 3 stehen.

2) Die Temperaturerhöhung des Körpers ist mit Ausdehnung verbunden, die derselben entgegenwirkende Kraft bezeichnet man als Cohäsionskraft, deren Grundursache voraussichtlich die Affinität der Atome ist [1]). Ich habe früher gezeigt [2]), wie sich zwischen dieser molekularen Cohäsionskraft und der specifischen Wärme eine Beziehung finden lasse und erlaube mir jetzt dieselbe in einer erweiterten Fassung vorzulegen.

Die Gesammtwärmemenge, welche der Gewichtseinheit des Körpers vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt zugeführt wird, steht in einem annähernd constanten Verhältniss zu dem umgekehrten Werth des mit dem Atomgewicht multiplicirten, mittleren Ausdehnungscoëfficienten. Es ist hierbei gleich hervorzuheben, dass dieser einfachen Regel alle untersuchten Elemente folgen, die regulär krystallisiren, während die meisten der in andern Systemen krystallisirenden Elemente erheblich davon abweichen. Bei den letzteren repräsentirt offenbar die Volumenvermehrung, die übrigens ja auch nicht nach allen Richtungen gleich erfolgt, nicht die ganze, geleistete, innere

[1]) Lothar Meyer, Mod. Theorien, 3. Aufl., p. 222 und 282.
[2]) Diese Berichte XII, 788.

Arbeit; es hat vielleicht ausser der Entfernung der Moleküle von einander auch noch eine Drehung derselben um eine Achse stattgefunden.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der I. Columne nach den Elementen die in der vorigen Tabelle enthaltenen Produkte c. (275 + t) aufgeführt, die II. Columne enthält den mittleren, cubischen Ausdeh-

Element	I. c . (275 + t)	II. α	III. $\frac{1}{a \cdot \alpha}$	IV. $\frac{\frac{1}{a \cdot \alpha}}{c \cdot (275+t)}$
Cu	126	0.00005094	310	2.5
Ag	70	0.00005805	160	2.3
Au	43	0.00004353	117	2.7
Mg	256	0.00008286	503	2.0
Zn	66	0.00008715	177	2.7
Cd	33	0.00009306	96	2.9
Al	241	0.00007008	525	2.2
In	26	0.00013782	64	2.5
Tl	19	0.00009405	52	2.8
Sn	29	0.00006807	124	(4.3)
Pb	19	0.00008844	55	2.9
As	63	0.00001806	739	(11.7)
Sb	36	*0.00003474	236	(6.6)
Bi	17	0.00004122	115	(6.8)
S	69	0.00020244	154	2.3
Se	37.5	0.00011376	113	3.0
Te	36	0.00005196	150	(4.2)
J	21	0.000235	34	(1.6)
Fe	214	0.00003624	494	2.3
Co	190	0.00003732	457	2.4
Ni	186	0.00003858	442	2.4
Ru	127	0.00002973	324	2.6
Rh	132	0.00002574	373	2.8
Pd	105	0.00003567	263	2.5
Os	86	0.00002037	247	2.9
Ir	72.5	0.00002124	239	3.3
Pt	66.5	0.00002721	186	2.8
C	1494	0.00002388	3490	2.3
Si	540	0.00002340	1526	2.8

nungscoëfficienten nach den Ergebnissen der Fizeau'schen Messungen, die III. den umgekehrten Werth der auf die Gewichtseinheit bezogenen, absoluten Ausdehnung des Atoms, und die IV. Columne endlich den Quotienten III/II.

Bezüglich der beiden zuletzt aufgeführten Elemente, Kohlenstoff (in Form von Graphit) und Silicium, ist zu bemerken, dass deren zu Grunde gelegten Schmelzpunkte nach der Pictet'schen Regel von Lothar Meyer hypothetisch bestimmt sind. (Vergl. darüber Lothar Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl., p. 157.)

Das Mittel der Constanten beträgt unter Ausschluss der eingeklammerten Werthe 2.6 (wahrscheinlicher Fehler ± 0.04). Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Abweichungen von dem Mittelwerthe zum Theil Erklärung finden in dem Umstande, dass der Rechnung der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 100° zu Grunde gelegt worden ist, während eigentlich der — aber noch unbekannte — mittlere Coëfficient zwischen dem absoluten Nullpunkt und der Schmelztemperatur genommen werden sollte.

Mittels der gegebenen Relation ist man im Stande die unbekannte Ausdehnung für Elemente, wenigstens annäherungsweise, zu berechnen, man hat einfach

$$\alpha = \frac{1}{2.6 \,.\, a \,.\, c \,.\, (t + 275)}.$$

Da auch das Pictet'sche Gesetz [1]) ein Gleiches gestattet, so dürfte eine Vergleichung der aus beiden Regeln folgenden Werthe der Ausdehnung von Interesse sein.

Element	Ausdehnungscoëfficient für 1 Centigrad	
	nach Pictet's Formel	nach meiner Formel
Li	0.000130	0.000128
Na	0.000127	0.000153
K	0.000113	0.000176

Die Differenz wird im Aufsteigen zu den höheren Gliedern stärker und die wirklichen Werthe liegen vielleicht zwischen beiden Reihen.

Berlin, im Juni 1880.

[1]) R. Pictet, Comptes rendus 1879, T. 88, p. 855.

311. H. F. Wiebe: Die Ausdehnung und das Molekularvolumen flüssiger organischer Körper.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf S. 1763 des Bandes XII dieser Berichte habe ich gezeigt, wie vermittels der Ausdehnung durch die Wärme für die beiden homologen Reihen der Fettsäuren und der Alkohole mit einwerthigen Radikalen eine rationelle Berechnung der Siedepunkte ermöglicht wird. Für die derselben zu Grunde liegende Formel lässt sich ein anderer Ausdruck geben, welcher der weitesten Anwendung fähig ist und zugleich eine einfache Relation zum Molekularvolumen einschliesst.

Es ist nämlich das Produkt aus dem auf das Molecularvolumen bezogenen Ausdehnungscoëfficienten und der absoluten Siedetemperatur für die zu einer Klasse gehörigen Körper einfach proportional der zum gasförmigen Molekül vereinigten Anzahl Atome, also ein durch die Anzahl der Atome bestimmtes Vielfaches einer gemeinschaftlichen Constanten. Die Constanten sind für die verschiedenen Körperklassen verschieden, weichen aber innerhalb derselben nur wenig von einander ab und bewegen sich beispielsweise für die Fettsäuren und die zusammengesetzten Aether derselben zwischen 3.1 und 3.8. Das Molekularvolumen ist dann für die angeführten Körper durch die Relation $2(n + 1)$ mit diesen Constanten verbunden, wenn n die Zahl der Atome im Molekül angiebt. Dadurch ist wiederum eine, wenigstens angenäherte, Berechnung der Dichte der Flüssigkeiten ermöglicht, welche letztere Beziehung übrigens in einer umfassenden Weise durch das Schröder'sche Stereugesetz gegeben ist.

Die nöthigen Daten sind einigermassen vollständig nur für die Fettsäuren und deren Aether bekannt und sind deshalb auch nur für diese in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Bedeutung der Columnen ist nach dem Vorhergehenden leicht ersichtlich; für die Dichte und die Ausdehnung sind ausschliesslich die Kopp'schen und Pierre'schen Werthe benutzt. Die in der letzten Columne unter n verzeichneten Zahlen geben die Anzahl Atome im gasförmigen Molekül an; A bedeutet das Molekulargewicht, T die absolute Siedetemperatur.

Man ersieht aus der letzten Columne deutlich, dass die Constante im Aufsteigen zu den complexeren Körpern stets grösser wird, was zunächst jedenfalls auch auf eine gesetzmässige Beziehung deutet. Aber nur erheblich genauere Untersuchungen, als sie mit den jetzigen Hülfsmitteln der Wissenschaft möglich sind, könnten die Frage in ihrem ganzen Umfange lösen. Es wäre auch zweckmässig die Untersuchungen über weitere Grenzen auszudehnen und namentlich die Ausdehnung bis zum Schmelzpunkt zu messen, damit, wie es sein muss,

der Rechnung das Volumen der Flüssigkeit beim Schmelzpunkt als Einheit zu Grunde gelegt werden kann.

Substanz	Dichte bei 0° d	Mittlerer Ausdehnungscoëff. α	Siedepunkt t	$\frac{A \cdot \alpha}{d} T$	n . Const.
Ameisensäure	1.2355	0.001125	100	15.57	5 × 3.1
Essigsäure	1.0537	0.001211	117.3	26.53	8 × 3.3
Propionsäure	1.0161	0.001271	141.6	38.57	11 × 3.5
Buttersäure	1.0013	0.001268	163	49.44	14 × 3.5
Valeriansäure	0.9555	0.001345	175.8	64.71	17 × 3.8
Ameisensäuremethyläther	0.9984	0.001516	33.4	28.1	8 × 3.5
Essigsäuremethyläther . .	0.9562	0.001488	59.5	38.2	11 × 3.5
Buttersäuremethyläther .	0.9210	0.001452	95.9	59.7	17 × 3.5
Valeriansäuremethyläther	0.9015	0.001400	116.2	70.4	20 × 3.5
Ameisensäureäthyläther .	0.9447	0.001480	54.9	38.2	11 × 3.5
Essigsäureäthyläther . . .	0.9105	0.001497	74.3	50.5	14 × 3.6
Propionsäureäthyläther . .	0.9231	0.001475	97	60.6	17 × 3.6
Buttersäureäthyläther . .	0.9041	0.001455	114.8	72.8	20 × 3.6
Ameisensäureamyläther .	0.8837	0.001162	138	63.0	17 × 3.7
Valeriansäureamyläther .	0.8793	0.001319	188	119.5	32 × 3.7

Für das Molekularvolumen haben Schröder und Kopp die Dichte beim Siedepunkt zu Grunde gelegt, die nachfolgende Tabelle

Substanz	Dichte beim Siedepunkt d_s	$\frac{A}{d_s}$	2(n + 1) . Const.	Theoretische Dichte δ_s
Ameisensäure	1.1199	41.075	12 × 3.42	1.082
Essigsäure	0.9411	63.754	18 × 3.54	0.941
Propionsäure	0.8611	85.937	24 × 3.58	0.870
Buttersäure	0.81927	107.413	30 × 3.58	0.828
Valeriansäure	0.77282	131.984	36 × 3.67	0.800
Ameisensäuremethyläther	0.9503	63.138	18 × 3.51	0.941
Essigsäuremethyläther . .	0.8823	83.872	24 × 3.50	0.871
Buttersäuremethyläther .	0.8079	126.260	36 × 3.51	0.800
Valeriansäuremethyläther	0.7755	149.580	42 × 3.56	0.780
Ameisensäureäthyläther .	0.8733	84.738	24 × 3.53	0.871
Essigsäureäthyläther . . .	0.8191	107.44	30 × 3.58	0.828
Propionsäureäthyläther .	0.8076	126.300	36 × 3.51	0.800
Buttersäureäthyläther . .	0.7747	149.730	42 × 3.56	0.779
			Mittel 3.542.	

enthält in der II. Columne für die oben aufgeführten Körper das aus der beobachteten Dichte berechnete Molekularvolumen, welches in der III. Columne nach der Relation $2(n+1).Const.$ in 2 Faktoren zerlegt ist, in der IV. Columne ist dann die aus dem Mittel der Constanten berechnete, theoretische Dichte angegeben.

Es lässt sich hiernach in einer für praktische und vielleicht auch für einige Zwecke der Theorie ausreichenden Weise die Dichte der fetten Säuren und ihrer Aether berechnen nach der Formel $\delta_s = \frac{A}{2(n+1).3.542}$, worin A das Molekulargewicht und n die Anzahl Atome im Molekül bedeuten. Da nach der ersten Relation auch die Ausdehnung zu berechnen ist, so kann man auch die Veränderung der Dichte mit der Temperatur durch Rechnung finden.

Es zeigt sich ganz offenbar, dass beide Relationen nur als Annäherungen betrachtet werden können; zu subtileren Schlüssen, namentlich über den Einfluss der Stellung der einzelnen Elemente und ihre Verkettung im Molekül, scheint mir aber das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht auszureichen.

Berlin, im Juni 1880.

---

312. P. Melikoff: Ueber Amidomilchsäure.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Amidomilchsäure bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf den α-Chlormilchsäureäther. Am nächsten würde wohl die Vermuthung liegen, dass hier einfach die Substitution von Chlor durch die Amidogruppe vor sich geht, und die entstehende Amidosäure sollte ebenso α-Amidosäure sein, deren Constitution durch die Formel $CH_2.OH - CH.NH_2 - CO.OH$ auszudrücken wäre. Beim Darstellen der Amidomilchsäure fiel es mir aber auf, dass die Ausbeute sehr gering ist und der grösste Theil des Aethers in Glycerinsäure übergeht.

Dieser Umstand bewog mich eine andere Vermuthung über die Bildung der Amidosäure bei dieser Reaktion in diesen Berichten XIII, 9575 auszudrücken. Es wirkt nämlich Ammoniak auf den Aether der α-Chlormilchsäure zuerst Chlorwasserstoff entziehend, wobei sich Glycidsäure bildet und diese letztere geht dann durch die Addition von Ammoniak in die Amidosäure über.

$$CO\,OH - CH\,Cl - CH_2.OH + NH_3$$

$$= NH_4\,Cl + COOH - CH\begin{cases} CH_2 \\ O \end{cases},$$

$$COOH - CH\begin{cases} CH_2 \\ O \end{cases} + NH_3 = CH_2.NH_2 - CH\,OH - COOH.$$

Im letzten Falle würde die Amidosäure aus α- und β-Chlormilchsäure mit der aus Glycidsäure dargestellten identisch sein.

Um dies zu prüfen, unternahm ich die Darstellung der Amidosäure aus Glycidsäure. Um die Bildung grosser Mengen Glycerinsäure zu umgehen, versuchte ich statt wässerigen, alkoholisches Ammoniak zur Reaktion zu nehmen, aber die Ausbeute an Amidosäure war nicht grösser. Daher blieb ich beim Gebrauche concentrirten, bei 0° gesättigten, wässerigen Ammoniaks.

Mit diesem wurde Glycidsäure in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden bei 120° C. erhitzt. Das Ammoniaksalz der entstandenen Amidosäure wurde durch Kochen mit Bleioxyd in das Bleisalz übergeführt und letzteres lieferte, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure, welche beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in Form von abgekürzten, schiefen Prismen zurückbleibt; beim raschen Krystallisiren scheidet sie sich in Form von kleinen, durchsichtigen Prismen aus, die unter dem Mikroskope Rhomboëdern ähnlich sehen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	*Berechnet*
C	34.29 pCt.	34.28 pCt.
H	6.83 -	6.66 -
N	13.36 -	13.33 -

Beim Erhitzen verbreiten die Krystalle den Geruch nach verbranntem Horn. Sie sind schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem löslich. Bei 20° C. löst sich 1 Th. Säure in 65.3 Th. Wasser.

Ich stellte die Amidosäure aus α-Chlormilchsäure in grösserer Menge dar und fand, dass beide Säuren (aus Glycidsäure und α-Chlormilchsäure), ihrer krystallinischen Form, sowie ihrer Löslichkeit in Wasser nach zu urtheilen, identisch sind. Bei 20° C. löst sich ein Th. der Amidomilchsäure aus α-Chlormilchsäure in 65.4 Theile Wasser. Meine frühere Angabe über die Löslichkeit der Amidosäure (1 Theil auf 56 Theile Wasser) ist unzuverlässig, da ich jene Bestimmung der Löslichkeit mit kleinen Mengen Säure ausgeführt hatte.

Hr. Prof. Erlenmeyer hat aus der β-Chlormilchsäure eine Amidosäure bekommen, deren Löslichkeit der der meinigen sehr nahe kommt, was die Identität beider Amidosäuren vermuthen lässt. Fasst man die Art der Addition von Salzsäure zu Glycidsäure ins Auge, so ist es wahrscheinlich, dass die Addition von Ammoniak ebenso vor sich geht. Dann muss meine Amidosäure β-Amidosäure sein und Serin aus Seide muss die Constitution von α-Amidomilchsäure haben.

Odessa, 9./21. Juni 1880. Chemisches Laboratorium.

313. A. Grupe und B. Tollens: Vorläufige Mittheilung über das Verhalten von Phosphaten zu citronensaurem Ammoniak.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Bestimmung der sogenannten löslichen und halblöslichen Phosphorsäure in Phosphaten bedient man sich bekanntlich nach dem Vorgange von Fresenius, Neubauer und Luck, von Joulie und Anderen, der besonders von Petermann [1]) weiter ausgebildeten Methode der Extraktion mit einer Lösung von Citronensäure in überschüssigem Ammoniak.

Dieses basisch citronensaure Ammon löst, wie von den meisten Autoren behauptet wird, nur oder vorzugsweise den sogenannten neutralen oder zweibasisch phosphorsauren Kalk (das Dicalciumphosphat oder $CaHPO_4$), während der dreibasisch phosphorsaure Kalk ($Ca_3[PO_4]_2$) nicht oder schwer angegriffen werde.

Aus dieser Lösung wird nach Petermann durch direktes Ausfällen mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure als Tripelphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Zur näheren Aufklärung der Reaktionen dieser schnell und gut auszuführenden Methode haben wir eine Untersuchung angestellt, über deren erste Resultate wir vorläufig berichten möchten, um uns das Recht der weiteren Bearbeitung zu wahren.

Besonders zwei Fragen drängen sich dem Untersuchenden auf:

1) „Worauf beruht die lösende Wirkung des citronensauren Ammons, und ist ein principieller Unterschied in dem Verhalten dieser Flüssigkeit gegen verschiedene Phosphate vorhanden?“

2) „Ist die Bestimmung der Phosphorsäure durch direkte Fällung aus dieser Lösung mittelst Magnesiamixtur hinreichend genau?“

Als Antwort auf die erste Frage glauben wir gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen, während letzteres bekanntlich schon in Wasser leicht löslich ist. Als Stütze dieser Annahme führen wir die Beobachtungen an, dass beim längeren Stehen oder beim Abdampfen solcher Lösungen von Phosphaten in citronensaurem Ammon citronensaures Calcium (zuweilen etwas ammonhaltig s. u.) herauskrystallisirt, dass gleich aussehende, mikroskopische Krystalle sogleich entstehen, wenn man viel Phosphat mit citronensaurem Ammon übergiesst, dass citronensaures Calcium mit grosser Leichtigkeit sich in citronensaurem Ammon löst und Alkohol aus einer solchen Lösung Doppelsalze von citronensaurem Calcium mit citronensaurem Ammon fällt.

---

[1]) Siehe Colson, Bull. soc. chim. II t. 38 S. 153.

Das citronensaure Calcium, welches aus der Phosphatlösung krystallisirte, war (mit Ausnahme einer Darstellung, bei welcher weniger Calcium neben etwas Ammonium gefunden wurde), nach der Formel $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$ constant zusammen gesetzt, für das mit Alkohol aus der Lösung von Dicalciumphosphat in alkalischem Ammoniumcitrat gefällte Doppelsalz können wir dagegen keine Formel aufstellen und führen nur die Durchschnittszahlen der Analysen an, welche auf ein Gemenge verschiedener Verbindungen deuten:

C	28.51	pCt.
H	3.98	-
N	4.30	-
Ca	17.06	-
O	46.15	-
	100.00	pCt.

Das bezeichnete Salz fiel zuerst flüssig aus, wurde allmälig fest und wurde nach Entfernung der überstehenden Lösung durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser, Fällen mit verdünntem Alkohol, sowie Pressen nach Tränkung mit verdünntem Alkohol gereinigt, wobei es seine, so lange die Mutterlauge nicht völlig entfernt war, sehr grosse Löslichkeit in Wasser fast völlig verlor. Nach dem Trocknen theilte es damit digerirtem Wasser und verdünntem Alkohol noch saure Reaktion mit.

In unseren Versuchen löste sich zwar das Dicalciumphosphat, $CaHPO_4 + 2H_2O$, mit grösserer Leichtigkeit als Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, in Ammoncitrat, aber auch von dem letzteren Phosphat gingen stets nicht unbedeutende Quantitäten in Lösung, besonders, wenn es nicht in hoher Temperatur getrocknet war. Bei 35° ist das Lösungsvermögen des Citrats grösser als bei gewöhnlicher Temperatur.

Es lösen sich also sowohl das Diphosphat als auch das Triphosphat, ein principieller Unterschied existirt folglich nicht, und die Differenzen der Löslichkeit mögen z. Th. auf dem verschiedenen Gehalt an gebundenem Wasser beruhen, welches die Angreifbarkeit erleichtert, oder auch auf verschiedener Cohäsion der Theilchen, somit auf äusseren Ursachen, welche dem Verhältniss zwischen Phosphorsäure und Kalk fern liegen, und vielleicht beruhen auch hierauf die übrigens stets nur gradweisen Verschiedenheiten der natürlichen Phosphate gegen die Lösung von citronensaurem Ammon.

Ob sich dies weiter bestätigen wird, ob man vielleicht doch statt des Ammoncitrats eine dünne Lösung von Citronensäure anwenden kann, muss weitere Untersuchung lehren; freie Citronensäure würde den Vortheil bieten, phosphorsaures Magnesium oder phosphorsaures Ammonium-Magnesium[1]), welches Salz doch als Pflanzennährstoff jeden-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, 19. B., S. 142 (1880).

falls eine grosse Rolle spielt und bei der jetzigen Anwendung von citronensaurem Ammon seine Phosphorsäure nicht oder kaum in Lösung gehen lässt, so dass sie übersehen wird, zu berücksichtigen.

Die zweite oben angeführte Frage, nämlich diejenige nach der Bestimmung der Phosphorsäure in der Citratlösung glauben wir durch zahlreiche Versuche dahin beantworten zu können, dass bei gewissem Verhältniss zwischen Magnesiamixtur und Phosphorsäure die Resultate stets genau werden, dass jedoch doppelte Fällung erforderlich ist, wenigstens falls man das von Brunner[1]) angegebene Verhältniss von 2 g Phosphat und 100 ccm Ammoncitrat zu 500 ccm Lösung anwendet.

Wie Petermann mittheilt, muss man bedeutend mehr Magnesiamixtur zusetzen, als der vorhandenen Phosphorsäure entspricht, um den Uebergang der letzteren in den Niederschlag zu sichern, und auch wir haben dasselbe gefunden; erst bei dem dreifachen der berechneten Menge Magnesiamixtur bleibt nur so wenig Phosphorsäure in Lösung, dass sie in dem eingedampften, mit Salpeter geglühten und wieder gelösten Filtrate mit Molybdänsäure noch eben nachweisbar ist, bei zu grossem Ueberschusse bleibt dagegen wieder etwas mehr Phosphorsäure in Lösung.

Aber es fällt (wenigstens bei den von Brunner angegebenen Verhältnissen) stets Kalk mit aus und es wird das Gewicht des Niederschlages hierdurch erhöht[2]); ferner geht bei einem zu grossen Ueberschuss an Magnesiamixtur mehr Magnesia, als dem Tripelphosphat entspricht, in den Niederschlag.

Löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so findet man regelmässig im Filtrate dieses zweiten Niederschlages mit oxalsaurem Ammon Kalk, und häufig erhält man mit phosphorsaurem Natrium einen Niederschlag von Tripelphosphat, während Magnesiamixtur das Filtrat klar lässt.

Es mögen zuweilen die niedergerissenen Mengen Kalk und Magnesia und die bei gewissem Zusatz von Magnesiamixtur in Lösung gebliebene Phosphorsäure sich einigermassen compensiren. Ob der durch mehrmalige Fällung leicht entstehende Verlust an Phosphorsäure zu verhindern oder zu vernachlässigen sein wird, muss weitere Untersuchung lehren.

---

[1]) Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen, Bd. 24, S. 328.

[2]) Brunner (Zeitschr. f. anal. Chemie, 19. B., S. 144, 1880) giebt an, mit der Citratmethode nicht weniger, sondern etwas mehr Phosphorsäure gefunden zu haben, als mittelst der Molybdänsäuremethode. Es scheint, dass auch hier Kalk mit ausgefallen ist. Siehe ferner Ogilvie, Jahresber. d. Chem. 1875, S. 929; Joulie, ebendas., 1878, S. 922; Parnell, ebendas., 1875, S. 929; Johnson, ebendas., 1875, S. 931 u. s. w.

Um die oben genannten Fragen zu lösen, haben wir nicht nur mit Lösungen von phosphorsaurem Calcium gearbeitet, sondern besonders mit solchen von phosphorsaurem Kalium, KH_2PO_4, welche 1.5826 g des Salzes oder die 2 g Dicalciumphosphat entsprechende Menge Phosphorsäure, nebst 100 ccm Ammoncitrat auf 500 ccm enthielten. Mit der 3-fachen Menge Magnesiamixtur wurden die richtigen Zahlen für die Phosphorsäure erhalten, mit mehr Mixtur (wir sind bis zum 12½-fachen gegangen) dagegen zu viel. War die obige Lösung mit soviel Chlorcalcium versetzt, wie der Phosphorsäure als Dicalciumphosphat entspricht, so wurde auch hier Kalk mit niedergerissen, welcher bei der zweiten Fällung (zuweilen bis auf unmerkliche Spuren, welche wieder präcipitirt wurden) in Lösung blieb.

Aehnliche Resultate haben Versuche ergeben, in denen die Lösung von phosphorsaurem Kalium mit resp. Eisenchlorid oder Alaun in Mengen versetzt war, welche phosphorsaurem Eisenoxyd oder phosphorsaurer Thonerde entsprachen. Stets fällt Eisenoxyd resp. Thonerde mit aus, und dies sogar bei der zweiten Fällung; es findet jedoch nicht mehr statt, wenn man bei der zweiten Fällung etwas citronensaures Ammon zusetzt. Wir sind beschäftigt zu untersuchen, ob ein bei dieser doppelten Fällung bei Gegenwart von Citrat entstandener Verlust durch Zusatz von etwas Magnesiamixtur vermieden werden kann.

Wir werden, sobald wir in den genannten Fragen völlige Sicherheit erlangt haben, natürliche und künstliche Phosphate in den Kreis der Untersuchung ziehen und hoffen in ausführlicher Abhandlung dann näher darüber zu berichten.

Göttingen, 25. Juni 1880. Agricultur-chem. Laboratorium.

---

314. K. Birnbaum und Jul. Gaier: Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger zweibasischer Säuren der Fettsäurereihe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage, ob die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der organischen Säuren ähnliche Produkte liefere, wie die Elektrolyse der Salze dieser Säuren, eine Frage, welche einer von uns früher [1]) in Bezug auf das Silberacetat zu beantworten suchte, veranlasste uns die Wirkung von Jod auf die Silbersalze einer Reihe von zweibasischen Säuren zu studiren. Die Silbersalze von Oxalsäure, Malon-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 111.

säure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure und Weinsäure wurden mit einer dem Silbergehalte äquivalenten Menge von Jod innig gemischt und das Gemenge bei Luftabschluss schwach erwärmt. Ein Zusatz von ganz reinem trocknem Quarzsand war zuweilen nöthig, um zu stürmische Reaktion zu verhüten. Die Einwirkung der Substanzen auf einander verlief meist bei wenig gesteigerter Temperatur, der Wärmegrad von 200° wurde selten überschritten, Glühtemperatur nie erreicht.

Die unter diesen Verhältnissen auftretenden Processe waren folgende:

1. Silber und Jod vereinigen sich zu Jodsilber.
2. Der Säurerest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff.
3. Der freiwerdende Sauerstoff wirkt im Entstehungsmomente auf das Anhydrid ein, verbrennt dasselbe bei Oxalsäure ganz zu Kohlensäure, bei den anderen Säuren aber nur theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das Wasser verbindet sich häufig mit dem unverbrannten Anhydridrest und liefert dann das Hydrat der Säure oder Anhydrosäure.

Kohlenoxyd ist somit das einzige bei diesen Reaktionen auftretende, von Kalilauge nicht absorbirte, brennbare Gas.

Der quantitative Verlauf der Reaktionen ist sehr verschieden, meistens tritt eine grosse Anzahl von Anhydridmolekülen in Wirkung. Relativ einfach gestalten sich die Verhältnisse bei der Fumarsäure, die daher hier als Beispiel in der Reaktion verfolgt werden mag. Die nach einander verlaufenden Processe sind folgende:

$$\begin{matrix}\mathrm{CH.COO\,Ag}\\ \|\\ \mathrm{CH.COO\,Ag}\end{matrix} + 2J = 2AgJ + \begin{matrix}\mathrm{CH.CO}\\ \|\\ \mathrm{CH.CO}\end{matrix}\!\!>\!O + O\,,$$

$$5\begin{matrix}\mathrm{CH.CO}\\ \|\\ \mathrm{CH.CO}\end{matrix}\!\!>\!O + 5O = 4\begin{matrix}\mathrm{CH.CO}\\ \|\\ \mathrm{CH.CO}\end{matrix}\!\!>\!O + 3CO_2 + CO + H_2O.$$

Diese Gleichungen ergeben sich aus den Beobachtungen, dass 5 Moleküle des Silbersalzes 3.89, 4, 4.16 Moleküle Säure, 3.049 Moleküle Kohlensäure und 0.945 Moleküle Kohlenoxyd liefern.

Die hier verlaufenden Processe zeigen also, wie vermuthet wurde, eine gewisse Analogie mit denen bei der Elektrolyse der wässrigen Lösung der Säuren und ihrer Salze. Wie bei der Elektrolyse am negativen Pol Wasserstoff oder Metall abgeschieden wird, am positiven Pol aber der Säurerest zerfällt in Anhydrid und Sauerstoff, welche beide auf einander einwirken, so tritt nach der Fortnahme des Metalles aus den Silbersalzen durch Jod eine Oxydation von Anhydrid durch Sauerstoff ein. Die Produkte dieser Oxydation sind aber in beiden Fällen nicht immer dieselben. Bei der Zersetzung der Silbersalze durch Jod tritt stets freie Säure (oder Anhydrid oder

Anhydrosäure) neben Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, eventuell auch Wasser. Eine ähnliche Oxydation hat Bourgoin [1]) nur bei der Elektrolyse des Natriumsalzes der Malonsäure kürzlich beobachtet, bei derselben ward aber auch zugleich am positiven Pol Sauerstoff frei; in allen anderen untersuchten Fällen tritt bei der Elektrolyse zweibasischer Säuren oder ihrer Salze [2]) diese Reaktion sehr zurück, nur Spuren von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff entwickeln sich, im wesentlichen aber verläuft diese Oxydation viel weniger energisch, es bilden sich vielmehr bei der Elektrolyse der genannten Säuren fette Säuren, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Eingehender wird über die Versuche und ihre Resultate an anderer Stelle berichtet werden.

Karlsruhe, Juni 1880.

---

315. Robert Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

I. Neue Synthese von Sulfonen.

Hinsichtlich der Constitution der gegenüber den Sulfonsäuren durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterschiedenen Sulfinsäuren herrschen bekanntlich zwei Ansichten, insofern man in den fraglichen Verbindungen das durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatom entweder, wie das gleiche der Sulfonsäuren, durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes an den Schwefel gebunden, demnach als Hydroxylgruppe oder unvermittelt an dieses Element gebunden, ähnlich wie in den Aldehyden das sogenannte typische Wasserstoffatom, in direkter Bindung mit dem Kohlenstoff sich befindend, annehmen kann. Nach jener Ansicht lassen sich die Sulfinsäuren als Hydroxylverbindungen einwerthiger Gruppen der allgemeinen Formel SRO, nach dieser als Hydrüre einwerthiger, der allgemeinen Formel SRO^2 entsprechenden Gruppen, worin R ein monovalentes Alkyl bedeutet, ansehen. Da aus den Versuchen von A. Michael und A. Adair [3]), welche bekanntlich nachwiesen, dass das aus Sulfobenzolchlorür und Toluol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid entstehende Phenyltolylsulfon identisch ist mit dem aus Paratoluolsulfonchlorür und Benzol unter sonst gleichen Verhältnissen sich bildenden Sulfon, sich unzweifel-

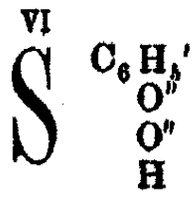
---

[1]) Compt. rend. 90, 608. Diese Berichte XIII, 1022.

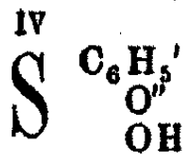
[2]) Vergl. über Kolbe's, Kekulé's und Bourgoin's Versuche Jahresbericht der Chemie 1867, 380.

[3]) Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone. Diese Berichte X, 588 und XI, 116.

haft ergiebt, dass in den Sulfonsäuren und folgerichtig auch in den Sulfonen, der Schwefel als hexavalent angenommen werden muss, so würde nach der letzteren Auffassungsweise die Constitution beispielsweise der Benzolsulfinsäure ihren bildlichen Ausdruck durch die Formel:



finden, während der ersteren Ansicht gemäss die Structur derselben Säure sich in der Formel:



spiegeln würde.

Für die Auffassung der Sulfinsäuren als Hydrüre, das Nichtvorhandensein eines Hydroxyls und die Hexavalenz ihres Schwefelatoms spricht namentlich die Leichtigkeit, mit welcher sich die Verbindungen aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren bei Einwirkung von Zinkalkylen nach W. Kalle [1]), vermittelst Natriumamalgam nach R. Otto und H. Ostrop [2]), mittelst Zinkstaub nach R. Otto und R. Schiller [3]) erzeugen lassen, wie auch ihr von mir studirtes Verhalten gegen Chlor und Brom, wodurch sie glatt in Halogenanhydride von Sulfonsäuren zurückverwandelt werden und die Unmöglichkeit, sie vermittelst Phosphorpentachlorid in Chloranhydride von „Subsulfinsäuren“ überzuführen. Alles dies giebt für das Fehlen einer Hydroxylgruppe in den Sulfinsäuren nicht zu unterschätzende Argumente, während die Leichtigkeit der Ersetzbarkeit des fraglichen Wasserstoffatomes durch Metalle für das Vorhandensein jener Gruppe zu sprechen scheint. Zur Beseitigung dieser Zweifel in Betreff der Constitution der Säuren bieten meines Erachtens die bekannten Thatsachen die nöthigen Anhaltspunkte nicht dar, und deshalb schien es mir nicht überflüssig, neue Reaktionen zu studiren, mit Hülfe deren die schwebende Frage, wenn nicht gelöst, doch wenigstens ihrer Lösung näher gebracht werden könnte. Dieses die Erwägungen, welche mir die Indikation für die Arbeit, über deren ersten Theil ich im Folgenden referiren will, abgeben.

Zunächst glaubte ich der Frage näher treten zu sollen, ob den Sulfonen isomerische Verbindungen existiren können, die durch Ersatz des „Säurewasserstoffs“ der Sulfinsäuren durch Alkyle mittelst einfacher Reaktionen sich bildend, die Aether der Sulfinsäuren repräsentiren, oder ob die so entstehenden Verbindungen mit den Sulfonen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 354; 119, 158.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 141, 365.
[3]) Diese Berichte IX, 1584.

identische Körper sind? Zu dem Zwecke liess ich zuerst auf das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure Bromäthyl unter später näher anzugebenden Bedingungen einwirken; der Versuch ergab, dass sich dabei leicht und völlig glatt gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + C_2H_5Br = NaBr + C_6H_5SO_2C_2H_5$$

neben Bromnatrium ein Körper bildete, welcher in allen seinen Eigenschaften sich völlig identisch mit dem durch Oxydation des Aethylphenylsulfids entstehenden Aethylphenylsulfon erwies, und weitere Versuche lehrten, dass diese Reaktion einer allgemeinen Anwendung fähig ist, da sich durch Einwirkung von Alkylhaloiden (mit reaktionsfähigen Halogenen) auf alle, in der Regel ja ohne jede Schwierigkeit aus den Chloranhydriden der entsprechenden Sulfonsäuren mittelst Zinkstaub darzustellenden Sulfinsäuresalze, diese in entsprechende Sulfone verwandeln lassen.

Aethylphenylsulfon, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2$.

Eine weingeistige Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium (1 Mol.) wurde am Rückflusskühler mit Bromäthyl (1 Mol.) gelinde erwärmt. Als nach Ablauf einiger Stunden die Menge des abgeschiedenen Bromnatriums nicht mehr zunahm und die Flüssigkeit kein unzersetztes Bromäthyl mehr enthielt, wurde der Weingeist abdestillirt und hierauf durch Wasser ein schwach gelbliches Oel abgeschieden, welches, nach dem Waschen mit Wasser in Aether aufgenommen, Krystalle lieferte, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustande völliger Reinheit zu erhalten waren. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$.

0.2072 g gaben 0.4285 g CO_2 und 0.1119 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C =	56.5 pCt.	56.4 pCt.
H =	5.9 -	6.0 -

Wie gesagt, besass die Verbindung alle Eigenschaften des kürzlich von E. Beckmann [1]) durch Oxydation von Aethylphenylsulfid dargestellten Aethylphenylsulfons, wovon ich mich durch eine genaue Vergleichung des von mir erhaltenen Körpers mit dem nach der Beckmann'schen Methode resultirenden Präparate überzeugte.

Das Aethylphenylsulfon scheidet sich aus Alkohol oder Aether in farb- und geruchlosen, glasglänzenden, soliden Krystallen mit un-

[1]) Vergl. dessen Abhandlung »Ueber die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen«, Journ. f. pract. Chem. (N. F.) XVII, 458.

ebenen Flächen, häufig zunächst als Oel ab, welches oft wochenlang flüssig bleibt.

Hr. Dr. Schwebel hatte die Güte, die Krystalle im Mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. Groth zu Strassburg zu messen, und theilt mir darüber Folgendes mit:

„Aethylphenylsulfon ist monosymmetrisch, tafelförmig nach ∞P∞ (010), begrenzt von ∞P∞ (100) und 0P (001), welche sich unter circa 80° schneiden. Da andere Flächen nicht auftreten, ist keine Bestimmung des Axenverhältnisses möglich."

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 41—42° (nach Beckmann bei 42°); sie siedet ohne Zersetzung über 300°. In kaltem Wasser kaum löslich, löst sie sich leicht in heissem Wasser, namentlich bei Zusatz von etwas Weingeist auf. Aus dieser Lösung krystallisirt sie in fettglänzenden Blättchen. Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso concentrirte Säuren, wie Schwefelsäure, Eisessig nehmen sie sehr leicht auf; aus der Lösung in Säuren wird sie durch Wasser anfangs ölförmig abgeschieden. Durch nascirenden Wasserstoff, sowohl in saurer als alkalischer Lösung (resp. Zink- und Salzsäure und Natriumamalgam), sowie beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, selbst unter Druck, erleidet sie keine Veränderung.

Beckmann (l. c.) stellte das Sulfon aus dem Aethylphenylsulfür dar, indem er dasselbe mit soviel einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 30) gelinde erwärmte, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand (wozu auf 4 Sulfid etwa 7 Permanganat erforderlich waren) und nach Zerstörung des Ueberschusses von letzterem, mittelst Natriumformiat, das Sulfon mit Aether aufnahm. Weit schneller, fast momentan, und ebenfalls ganz glatt, gelingt die Oxydation, wenn man dasselbe in Eisessig oder starker Essigsäure auflöst und der erwärmten Lösung nach und nach die erforderliche Menge von Kaliumpermanganat hinzufügt. Nach dem Verdünnen der breiigen Masse mit Wasser entzieht man ihr entweder ohne Weiteres das Sulfon durch Schütteln mit Aether oder sammelt zuvor das Gemisch von Sulfon und Manganhyperoxydhydrat in einem Filter, wäscht aus und behandelt es hierauf mit geeigneten Lösungsmitteln. Die verdünnte, essigsaure Flüssigkeit enthält nur noch kleine Mengen von Sulfon. Nach meinen Erfahrungen eignet sich diese Modifikation auch für die Darstellung anderer Sulfone aus den ihnen entsprechenden Sulfiden. Zur Darstellung des Aethylphenylsulfids erhitzte Beckmann (l. c.) Natriumphenylmercaptid mit einem Ueberschusse (etwa dem dreifachen Gewicht) von Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 120°. Ich nahm Bromäthyl und fand, dass sich das Mercaptid schon unter ge-

wöhnlichem Drucke in alkoholischer Lösung leicht in das gemischte Sulfid verwandeln liess [1]).

Aethylparatolylsulfon, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_4 \\ \vdots \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> SO_2$,

entsteht leicht und ganz glatt durch Erhitzen von paratoluolsulfinsaurem Natrium mit der äquivalenten Menge von Bromäthyl in alkoholischer Lösung [2]). Das aus dieser durch Wasser abgeschiedene, gelbliche Oel erstarrte bald krystallinisch und gab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei seiner Analyse Resultate, die zu der Formel des Aethylparatolylsulfons stimmten.

0.2368 g lieferten bei der Verbrennung 0.509 g CO_2 und 0.147 g H_2O.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} SO_2$	Gefunden
C	= 58.7 pC.	58.6 pCt.
H	= 6.5 -	6.9 -

Das Aethylparatolylsulfon krystallisirt aus Alkohol, worin es sich beim Erwärmen, wie auch in Aether, Benzol und Chloroform reichlich löst, ausnehmend leicht in ansehnlichen, glasglänzenden, wasserhellen und geruchlosen Krystallen. Hr. Dr. Schwebel, der auch diese Verbindung im oben erwähnten Institute gefälligst einer krystallographischen Untersuchung unterzog, theilt mir darüber Folgendes mit:

„Rhombisch a : b : c = 0.5256 : 1 : 0.7209.

Tafelförmige Combinationen der Basis (001) 0P mit (110) ∞P und (111) P.

(110) ($1\bar{1}0$) = *55° 27′
(110) ($\bar{1}11$) = *57 10
(111) ($1\bar{1}1$) = *46 7 (berechnet 46° 1½′). “

In kaltem Wasser ist das Sulfon so gut wie unlöslich, aus seiner Lösung in ganz verdünntem Weingeist scheidet es sich in weissen, schwach glänzenden, platten, nicht selten federfahnenförmig aneinander gelagerten Nadeln aus. Es schmilzt zwischen 55 und 56° und verhält sich gegen Wasserstoff in statu nascendi, wie auch gegen Kalilauge, entsprechend dem Aethylphenylsulfon.

---

[1]) Die Bildung des Natriumphenylmercaptids durch Einwirkung von Natrium in dünnen Scheibchen auf eine ätherische Lösung des Mercaptans geht einigermaassen träge vor sich; durch Anwendung des Natriums in Form von Natriumamalgam wurde der Process anscheinend kaum befördert.

[2]) Ein Versuch, direkt aus dem rohen Zinksalze der Paratoluolsulfinsäure das Sulfon zu erhalten, gab ein negatives Resultat, wohl wegen der Unlöslichkeit des toluolsulfinsauren Zinks (vergl. unten bei Diäthylsulfon).

Zur Vergleichung habe ich das Aethylparatolylsulfon aus Aethylparatolylsulfid durch Oxydation in Eisessig mittelst Kaliumpermanganat, wie die entsprechende Aethylphenylverbindung, dargestellt; es besass alle Eigenschaften des aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl erhaltenen Sulfon.

Das bislang meines Wissens noch nicht bekannte Aethylparatolylsulfid entsteht leicht aus Natriumparatolylmercaptid durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge von Bromäthyl in Alkohol unter gewöhnlichem Druck. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes scheidet Wasser die Verbindung als gelbliches Oel ab, welches, nach dem Waschen mit Wasser und dem Entwässern mittelst Chlorcalcium, fast ganz zwischen 220 und 221° überdestillirte und eine farblose, stark lichtbrechende, am Lichte sich gelblich (wie Schwefelkohlenstoff) färbende, eigenthümlich, nicht gerade unangenehm riechende, in Wasser nicht lösliche, in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mischbare Flüssigkeit repräsentirt, deren specifisches Gewicht nach einer Bestimmung des Hrn. Gäbler bei 17.5° 1.0016 beträgt. Sehr gut eignet sich zur Darstellung des Aethylparatolylsulfids, auch das Zinkparatolylmercaptid, welches sich leicht bei Einwirkung von Zinkstaub auf die schwach erwärmte Lösung des Mercaptans in Alkohol bildet und von diesem in der Wärme reichlich aufgenommen wird. Aus der beim Erhitzen der alkoholischen Zinkmercaptidlösung mit der erforderlichen Menge Bromäthyl entstehenden Flüssigkeit scheidet man, wie im anderen Falle, nach dem Abdestilliren des Weingeistes das gemischte Sulfid mit Wasser ab und wäscht dasselbe vor der Destillation mit verdünnter Salzsäure, um es von basischem Bromzink zu befreien. Die Ausbeute ist nach beiden Methoden eine quantitative.

Dibenzylsulfon, $\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ C_6H_5 . CH_2 \end{matrix} \rangle SO_2$,

entsteht aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid ($C_6H_5 . CH_2Cl$) durch längeres Erhitzen in weingeistiger Lösung. Ueber die Darstellung des benzylsulfinsauren Salzes vergleiche die nachstehende Mittheilung: Ueber einige schwefelhaltige Benzylverbindungen. Zu seiner Analyse wurde das Sulfon aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

0.243 g gaben bei der Verbrennung 0.6080 Kohlenoxyd und 0.1345 Wasser.

	Berechn. f. Formel $\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix} \rangle SO_2$	Gefunden
C	68.3 pCt.	68.2 pCt.
H	5.7 -	6.1 - .

Das Dibenzylsulfon bildet kleine, seidenglänzende, farblose und geruchlose, spröde Nadeln oder durchsichtige, platte, sechsseitige Säulchen, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst es sich reichlich in siedendem Weingeist, Benzol und Eisessig auf. Durch Oxydationsmittel wird es schnell in Benzoësäure und Schwefelsäure übergeführt.

Paratolylbenzylsulfon, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2.\\C_6H_5.CH_2\end{cases}$

Diese Verbindung wurde aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid ($C_6H_5.CH_2Cl$), wie die vorigen Sulfone, dargestellt. Sie ist in heissem Alkohol, auch Eisessig und Benzol reichlich löslich und scheidet sich aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten ziemlich vollständig in feinen, weissen, seidenglänzenden, bei 144—145° schmelzenden Nadeln aus.

Diäthylsulfon, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$.

Um zu constatiren, ob die neue Methode auch für die Synthese von solchen Sulfonen verwendbar sei, welche reine Verbindungen der Reihe der Fettkörper repräsentiren, versuchte ich die Darstellung des Diäthylsulfons aus äthylsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl. Das dazu erforderliche, sulfinsaure Salz wurde nach meiner Methode (s. o.) durch Einwirkung von Zinkstaub auf Aethylsulfonchlorid, Behandlung der dabei entstehenden Masse mit Natriumcarbonatlösung u. s. w. dargestellt[1]). Auch hier vollzog sich die Reaktion zwischen sulfin-

[1]) Vergl. auch die auf meine Veranlassung ausgeführte Arbeit von C. Pauly: Ueber Bildung von Sulfinsäuren der Klasse der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren in diesen Berichten X, 941. Ich bemerke noch, dass man mit dem Eintragen des Aethylsulfonchlorids in den Brei von Zinkstaub und Wasser recht langsam vorgehen und die Reaktion bei möglichst niederer Temperatur verlaufen lassen muss, wenn anders man eine gute Ausbeute an sulfinsaurem Salz erhalten will. In diesem, wie in anderen Fällen lässt sich übrigens nach mehrfach in meinem Laboratorium gemachten Beobachtungen die Ausbeute erheblich steigern, wenn man den Zinkstaub vorher durch Behandlung mit Ammoniak von dem nicht selten in beträchtlicher Menge darin enthaltenen Zinkoxyde befreit. Ich finde in der Mittheilung von Gabriel und Deutsch: Ueber schwefelhaltige Derivate des Diphenyls (diese Berichte XIII, 386) auf S. 388 in einer Anmerkung die Bemerkung, „dass bei Anwendung absolut wasserfreien Aethers keine merkliche Reduktion des Diphenylmonosulfonchlorids (nämlich zu Sulfinsäure) einzutreten scheine.“ Diese Notiz giebt mir Veranlassung, hier gelegentlich zu bemerken, dass auch ich wiederholt constatiren konnte, dass Natriumamalgam auf die Lösung von Chloranhydriden der verschiedensten Sulfonsäuren in völlig wasser- und alkoholfreiem Aether durchaus nicht einwirkt; ebenso wenig reagirt das Amalgam auf eine Lösung der Chloranhydride im wasserfreien, leichten Steinkohlentheeröl. Sobald man jedoch der Flüssigkeit eine Spur Wasser hinzufügt, findet sofort mehr oder weniger lebhafte Einwirkung statt. Dieselbe einleitende Wirkung äussern wenige Blasen Salzsäuregas, welche man in die Flüssigkeit treten lässt, weshalb selbst bei Anwendung von

saurem Salz und Aethylbromid ganz glatt, wenn auch nicht so schnell, wie in den oben besprochenen Fällen. Bei der Aufarbeitung der resultirenden, weingeistigen Lösung des Diäthylsulfons hat man zu berücksichtigen, dass diese Verbindung schon bei Wasserbadwärme reichlich verdunstet. Da äthylsulfinsaures Zink in verdünntem Weingeist leicht löslich ist, so kann man auch von der Ueberführung des sulfinsauren Zinks in das Natriumsalz abstrahiren, braucht vielmehr nur die bei Einwirkung des Zinkstaubes auf das Chloranhydrid der Sulfonsäure entstehende Masse mit Weingeist zu verdünnen und hierauf mit Bromäthyl zu erwärmen. Bei einem so ausgeführten Versuche liess die Ausbeute ebenfalls nichts zu wünschen übrig.

Das von mir erhaltene Diäthylsulfon glich durchaus dem bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder Kaliumpermanganat auf Aethylsulfid entstehenden Körper. Es schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von Beckmann (l. c.), bei 72° und schied sich aus der alkoholischen Lösung bei langsamem Verdunsten in ansehnlichen, rhombischen Tafeln aus. Gegen Reduktionsmittel verhält sich die Verbindung, wie schon Beckmann (l. c.) constatirte und entgegen der Angabe von v. Oefele[1]), völlig indifferent.

Aethylendiphenylsulfon, $\begin{matrix} CH_2 . C_6 H_5 . SO_2 \\ | \\ CH_2 . C_6 H_5 . SO_2 \end{matrix}$.

Um die Frage zu entscheiden, ob die neue Methode auch die Darstellung von Sulfonen mit zweiwerthigem Alkylen gestatte,

---

wasserfreien Lösungsmitteln das Amalgam ohne Weiteres reagirt, wenn die Chloride nicht völlig frei von Salzsäure angewandt werden. Ganz analog verhält sich Zinkstaub gegen die Lösungen der Sulfonsäurechloride in den genannten Flüssigkeiten.

Das Aethylsulfonchlorid stellte ich direkt aus der bei Behandlung von Aethylsulfid mit Salpetersäure entstehenden, vorher durch Erhitzen schliesslich auf beiläufig 110°, von Wasser und Salpetersäure befreiten, rohen Säure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dar. Die Ausbeute liess nichts zu wünschen übrig.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 132, 90. Es dürfte nicht überflüssig sein, dieses nochmals besonders zu betonen, da die, die frühere Ansicht corrigirende Angabe Beckmann's nicht hinreichend beachtet zu sein scheint. So finde ich z. B. in der vortrefflichen „Chemie der Kohlenstoffverbindungen von Dr. V. v. Richter, 2. Aufl. 1880, auf Seite 130 u. A. den Satz: „durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) können sie (d. h. die Sulfinoxyde und Sulfone) wieder desoxydirt werden:

$$(C_2 H_5)_2 SO_2 + 2 H_2 = (C_2 H_5)_2 S + 2 H_2 O.“ —$$

v. Oefele arbeitete vermuthlich mit einem durch reduktionsfähiges Sulfoxyd verunreinigten Sulfon. Ebenso werden Dimethylsulfon und Dibutylsulfon nach Beckmann und entgegen den Behauptungen von resp. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 144, 158) und Grabowsky (Ann. Chem. Pharm. 175, 351) durch Wasserstoff in statu nascendi nicht in die entsprechenden Sulfide übergeführt. Man darf wohl behaupten, dass bislang noch keine Sulfone (NB. mit einwerthigen Alkylen!) bekannt sind, welche sich unter den gedachten Bedingungen zu Sulfiden reduciren lassen und werden demnach alle entgegenstehenden Angaben auf einen Gehalt der benutzten Präparate an Sulfoxyden, oder anderen reduktionsfähigen Körpern zurückzuführen sein.

liess ich zunächst auf benzolsulfinsaures Natrium unter bekannten Bedingungen Bromäthylen einwirken; es zeigte sich, dass dabei glatt gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2\,Br \\ \vdots \\ CH_2\,Br \end{matrix} + 2\,C_6H_5SO_2Ka = 2\,KaBr + \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 . SO_2 \\ \vdots \\ CH_2 . C_6H_5 . SO_2 \end{matrix},$$

das entsprechende Sulfon entstand, wenn auch die Reaktion hier wiederum nicht so schnell perfekt wird, wie die, welche sich zwischen aromatischen sulfinsauren Salzen und den Halogenverbindungen einwerthiger Alkyle vollzieht. Zu seiner Reinigung wurde das Sulfon aus absolutem Weingeist und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

0.2468 g gaben bei der Verbrennung 0.4910 Kohlensäure und 0.1060 Wasser.

	Berechnet für $C_2H_4(C_6H_5SO_2)_2$	Gefunden
C	54.2 pCt.	54.3 pCt.
H	4.5 -	4.8 - .

Das Aethylendiphenylsulfon bildet farblose und geruchlose Nadeln oder Blättchen von Glas- bis Seidenglanz, welche bei 179.5° bis 180° schmelzen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, sich sehr wenig in heissem Wasser, nicht gerade leicht in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig auflösen. Es wurde bereits von Everlöf[1]) durch Oxydation des aus Aethylenbromid und Natriumphenylmercaptid entstehenden Aethylenschwefelphenyls mittelst Chromsäure „als ein fester, der Formel:

$$C_2H_4\begin{matrix} SO_2 . C_6H_5 \\ SO_2 . C_6H_5 \end{matrix}$$

entsprechender Körper“ erhalten, jedoch meines Wissens nicht weiter untersucht. Als Prototyp einer ganzen, bislang noch wenig erforschten Klasse von Verbindungen[2]), scheint mir dieses Sulfon wohl einer grösseren Beachtung werth zu sein. Ich habe deshalb die Reaktionen desselben genauer zu studiren begonnen und behalte mir weitere Mittheilungen über meine Versuchsresultate vor.

Ich erwähne schon jetzt, dass gegen alle Analogie die Verbindung bereits durch ganz verdünnte, wässerige Kalilauge, worin sie

---

[1]) Vergl. in diesen Berichten IV, 716 und 717 die betreffende Mittheilung von Blomstrand: „Ueber einige Schwefeläther des Aethylens.“

[2]) Das neuerdings von Beckmann (l. c.) aus Aethylendiäthylsulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellte, aber auch nicht näher untersuchte Aethylendiäthylsulfon gehört in dieselbe Kategorie; ebenso, in weiterem Sinne, das von Crafts aus Diäthylensulfid:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdots S \cdots C_2H_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2 \cdots S \cdots CH_2 \end{matrix}$$

durch Oxydation mittelst Salpetersäure erhaltene Diäthylendioxysulfid (vergl. Neues Handwörterbuch der Chemie Bd. I, S. 161 und 162).

sich beim Erwärmen leicht löst, unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz zerlegt wird [1]).

Aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Aethylidenchlorid, welche in alkoholischer Lösung erst im geschlossenen Rohre bei 150 — 160° auf einander reagirten, erhielt ich ein aus Alkohol in schönen, bei 199.5° —200.5° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Sulfon, dessen nähere Untersuchung gleichfalls vorbehalten wird.

Chloroform und paratoluolsulfinsaures Natrium wirkten, in Alkohol bei 120° im geschlossenen Rohre erhitzt, nicht aufeinander.

Diesen Versuchen gegenüber, welche die Möglichkeit der Ueberführung der Sulfinsäuren in Sulfone vermittelst einer einfachen und völlig glattverlaufenden Reaktion darthun, erscheinen die Sulfinsäuren als den Sulfonen analoge Verbindungen, als Hydrüre einwerthiger Radikale:

$$\overset{VI}{S}\begin{matrix} R' \\ O'' \\ O'' \end{matrix}$$

und nicht etwa als saure Aether der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure:

$$\overset{IV}{S}\begin{matrix} H' \\ O'' \\ OH \end{matrix} \qquad \overset{IV}{S}\begin{matrix} R' \\ O'' \\ OH \end{matrix}$$

Hydroschweflige Säure Sulfinsäure,

in demselben Sinne, in welchem man wohl die Sulfonsäuren, sie auf die asymmetrische schweflige Säure beziehend, als deren saure Aether auffasst:

$$\overset{VI}{S}\begin{matrix} H' \\ O'' \\ O'' \\ OH' \end{matrix} \qquad \overset{VI}{S}\begin{matrix} R \\ O'' \\ O'' \\ OH' \end{matrix}$$

Asymmetrische schweflige Säure. Sulfonsäure.

Den hiernach für beispielsweise die Benzolsulfinsäure und das Aethylphenylsulfon sich ergebenden Beziehungen verleihen die Formeln:

$$\overset{VI}{S}\begin{matrix} C_6H_5' \\ O'' \\ O'' \\ H' \end{matrix} \qquad \overset{VI}{S}\begin{matrix} C_6H_5' \\ O'' \\ O'' \\ C_2H_5' \end{matrix}$$

einen bildlichen Ausdruck.

---

[1]) Auch das Aethylendiäthylsulfon wird, wie Beckmann (l. c.) angiebt, beim Erwärmen mit alkalischen Lösungen zersetzt „unter Bildung noch nicht genau studirter Salze".

Ich habe nun weiter versucht, durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf eine äthylalkoholische Lösung von Sulfinsäuren in das Molekül derselben an Stelle des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs Aethyl einzuführen. Obgleich die Klarstellung des unter solchen Bedingungen stattfindenden Vorganges einigermaassen schwierig ist, einmal weil die dabei sich bildenden Verbindungen nur geringe Beständigkeit aufweisen, dann aber auch namentlich, weil bei der Tendenz der Sulfinsäuren, unter den obwaltenden Verhältnissen ausnehmend leicht sich in Sulfonsäuren und Disulfoxyde zu spalten [1]), die Reaktion sich nicht selten in mehr als einer Richtung bewegt, glaube ich doch jetzt schon behaupten zu können, dass dabei als wesentliche Zersetzungsprodukte keine Sulfone, sondern diesen isomere Verbindungen entstehen, welche in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sie in Aethylalkohol und Sulfinsäuren (bei Einwirkung von Alkalien) zerlegbar sind, als die wirklichen Aether der Sulfinsäuren angesprochen werden müssen. Sei dem nun, wie es wolle, ich hoffe binnen Kurzem der Gesellschaft über die fragliche Reaktion bestimmte, abschliessende Mittheilungen machen zu können.

---

316. R. Otto: Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren.

Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die in der vorstehenden Abhandlung besprochene Reaktion zwischen Alkylhaloïden und sulfinsauren Salzen, bei welcher sich leicht und glatt Sulfone bilden, musste naturgemäss zu Versuchen darüber anregen, ob bei Einwirkung von Alkylhaloïden auf Salze derjenigen organischen Säuren, welche zu den Sulfonsäuren oder den Sulfinsäuren in derselben Beziehung stehen, wie die Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure) der anorganischen Chemie zu beziehungsweise der Schwefelsäure oder Schwefligen Säure, eine analoge Reaktion stattfindet, und wenn dieses der Fall ist, welche Natur die dabei entstehenden Verbindungen besitzen? Diese an sich schon interessante Frage nahm mein Interesse in um so höherem Grade in Anspruch, als ich bekanntlich gemeinschaftlich mit C. Pauly die Ansicht aufgestellt habe, dass die u. A. aus Sulfinsäuren unter Abspaltung von Wasser und Sulfonsäuren sich bildenden sog. Disulfoxyde, wie z. B. das aus Benzolsulfinsäure entstehende Benzoldisulfoxyd, ätherartige Verbin-

[1]) Vergl. die Mittheilungen von C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogenannten Disulfoxyde des Benzols und Toluols, in diesen Berichten X, 1689 u. 2181; XI, 2070.

dungen von Thiosulfonsäuren seien [1]), die erwähnte, der unitären Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$ entsprechende Verbindung demnach als der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure aufgefasst werden könne:

$C_6H_5SO_2\}O$	$C_6H_5SO_2\}S$	$C_6H_5SO_2\}S$
$H\}$	$H\}$	$C_6H_5\}$
Benzolsulfonsäure	Thiobenzolsulfonsäure	Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure (sog. Benzoldisulfoxyd).

Ich liess deshalb auf das Kaliumsalz der von Spring [2]) durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Benzolsulfonchlorid oder von Schwefel auf benzolsulfinsaures Kalium dargestellten Thiobenzolsulfonsäure (der benzolunterschwefligen Säure von Spring) Bromäthyl in alkoholischer Lösung einwirken; es zeigte sich, dass dabei die Säure leicht und glatt ätherificirt wurde und ein Körper entstand, der nach seinem ganzen chemischen Verhalten nur als das dem Benzoldisulfoxyde (Diphenyldisulfoxyd) entsprechende Aethylphenyldisulfoxyd aufgefasst werden kann. Während sich nämlich die Verbindung durch Wasser selbst unter Druck bei 120° nicht zerlegen liess, wurde sie durch Kalilauge leicht verseift, durch nascirenden Wasserstoff ebenso leicht zu Benzol- und Aethylsulfhydrat reducirt und durch Zinkstaub (in alkoholischer Lösung) unter Bildung von benzolsulfinsaurem Zink und Zinkäthylmercaptid gespalten, so dass ich nicht anstehe sie als eine in die Kategorie der Disulfoxyde gehörende Verbindung, als Aethylphenyldisulfoxyd anzusprechen und demnach vermuthe, dass sie sich auch aus dem Aethylphenyldisulfid durch Oxydation, wie die derselben Gruppe angehörenden Körper, darstellen lassen wird.

Ich hoffe der Gesellschaft bald Ausführlicheres über die in Rede stehende Reaktion und die dabei sich bildenden Körper mittheilen zu können.

---

317. Robert Otto und R. Lüders: Beiträge zur Kenntniss der schwefelhaltigen Benzylverbindungen.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Der in vorstehender Abhandlung beschriebene Versuch der Synthese des Dibenzylsulfons aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid veranlasste uns nicht nur der bislang unbekannten Benzyl-

---

[1]) Vergl. C. Pauly und R. Otto: Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 1689; Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, ebendas. X, 2181 und Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sog. Disulfoxyde des Benzols und Toluols, ebendas. XI, 2070.

[2]) Diese Berichte VII, 1157.

sulfinsäure, sondern auch anderen mit dieser mehr oder weniger verwandten, nicht genügend erforschten Körpern näher zu treten. Obgleich die hierbei angestellten Versuche nicht sämmtlich zu abschliessenden Resultaten geführt haben, so glauben wir doch die Veröffentlichung derselben nicht länger hinausschieben zu sollen, weil wir vor der Hand nicht beabsichtigen uns mit dem Gegenstande weiter zu beschäftigen und die Fragmente für Andere, welche etwa dasselbe Thema bearbeiten wollen, mindestens nicht ganz ohne Werth sein dürften.

Benzylsulfhydrat, $C_6H_4 . CH_2 . SH$.

Während sich bekanntlich Phenyl- und Paratolylsulfhydrat vermittelst Brom ausnehmend leicht in Disulfide überführen lassen, gelingt es nicht die entsprechende, von C. Märcker[1]) zuerst dargestellte Benzylverbindung durch dasselbe Agens in Disulfid zu verwandeln. Als Benzylsulfhydrat (1 Mol.) mit Brom (1 At.) versetzt mehrere Tage gelinde erwärmt wurde, enthielt das unter reichlichem Austritt von Bromwasserstoff entstandene, ölige Reaktionsprodukt noch freies Brom und liess sich durch nascirenden Wasserstoff in Sulfhydrat zurückverwandeln, welches an seinen Eigenschaften und der Leichtigkeit, womit es, in ammoniakalischer Lösung in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, in bei 66—67° schmelzendes Disulfid überging, erkannt werden konnte.

Dibenzylsulfon, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 . CH_2 \\ C_6H_4 . CH_2 \end{matrix}\right\} SO_2$.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung bildete das Benzylsulfür, welches, wie Märcker zuerst fand, sich leicht aus Benzylchlorid durch Einwirkung von Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung darstellen und durch Oxydation mittelst kalt zu haltender Salpetersäure von dem specifischen Gewichte 1.3 ebenso leicht und fast ganz glatt[2]) in Oxybenzylsulfür überführen lässt, dessen Schmelzpunkt nach unseren Erfahrungen nicht bei 130°, sondern etwas höher, bei 133°, liegt. Durch nascirenden Wasserstoff (Eisen in essigsaurer Lösung) wurde die Verbindung zu Benzylsulfür reducirt, welches aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung in kleinen, seidenglänzenden Blättchen, die übereinstimmend mit der Angabe von Märcker bei 49—50° schmolzen, krystallisirte.

Die Ueberführung des Oxybenzylsulfürs in das entsprechende Sulfon gelingt leicht und ganz glatt nach dem in der vorigen Abhandlung bei Aethylparatolylsulfon angegebenen Verfahren durch

---

[1]) Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols; Ann. Chem. Pharm. 135, 75.

[2]) Kleine Mengen Benzoësäure bilden sich auch bei vorsichtigster Leitung der Oxydation, wie schon Märcker angegeben hat.

Oxydation mittelst übermangansaurem Kalium in der zur Lösung des Sulfoxyds erforderlichen Menge von Eisessig[1]). In Wasser die Oxydation vorzunehmen empfiehlt sich nicht, weil das Oxybenzylsulfür hierin zu wenig löslich ist und im Falle ein Theil der Verbindung sich in ungelöstem Zustande in der Flüssigkeit befindet, erfahrungsmässig die Reaktion über das Ziel hinausgeht, wobei, indem ein Theil des Oxysulfürs unangegriffen bleibt, ein anderer unter Abspaltung des Schwefels als Schwefelsäure in Benzoësäure verwandelt wird. Direkt konnten wir das Benzylsulfür (durch die theoretisch erforderliche Menge von übermangansaurem Kalium und in Eisessig) nicht glatt in Sulfon überführen; während hier wiederum ein Theil des Sulfürs sich der Wirkung des Oxydationsmittels entzog, wurde ein anderer unter Austritt des Schwefels als Schwefelsäure in Benzoësäure verwandelt.

Das aus dem Dibenzylsulfür erhaltene Dibenzylsulfon glich durchaus dem aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid dargestellten Körper und lieferte bei seiner Analyse zu der Formel $(C_7H_7)_2SO_2$ stimmende Resultate.

0.2249 g gaben 0.5610 Kohlensäure und 0.1200 Wasser, entsprechend 68.0 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff. Die Formel verlangt 68.3 pCt. Kohlenstoff und 5.7 pCt. Wasserstoff.

Thiobenzoësäurebenzyläther, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix}\right\} S$.

Diese Verbindung entsteht leicht, wie die entsprechenden Phenyl- und Tolyläther[2]), durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzylsulfhydrat und Chlorbenzoyl auf beiläufig 120—130°. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol, Alkohol und Aether und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in sehr ansehnlichen, farblosen, durchsichtigen, stark glasglänzenden Krystallen, welche bei 39.5° schmelzen.

0.2745 g gaben 0.28 $BaSO_4$ = 14 pCt. Schwefel (die Formel verlangt 14 pCt.).

Herr Dr. Grünling hatte die Gefälligkeit dieselben im Mineralogischen Institute der Universität Strassburg krystallographisch zu untersuchen und uns darüber Folgendes mitzutheilen:

„Asymmetrisch.

$a : b : c = 0.5912 : 1 : 0.3435.$

$\alpha = 67°33'$

$\beta = 111\ 50\frac{1}{2}$

$\gamma = 103\ 55\frac{1}{2}$.

---

[1]) Auf je 25 g Sulfoxyd verwandten wir 12.5 g Kaliumpermanganat.

[2]) Vergl. Otto und Schiller: Ueber Thiobenzoësäurephenyläther und Parathiobenzoësäuretolyläther, diese Berichte IX, 1684.

Beobachtete Flächen: $\infty\breve{P}\infty$ (010), $\infty\bar{P}00$ (100), 0P (001), ∞P (110), $\bar{P}\infty$ (10$\bar{1}$). Nach der Vertikalaxe verlängerte Combinationen, meist tafelartig nach (010).

(100) (010) = *84° 15′
(100) (001) = *68 37
(010) (001) = *108 30
(100) (110) = *28 46½
(001) (10$\bar{1}$) = *40 45
(10$\bar{1}$) (010) = *67 9 (berechnet 67° 7½′).

Nach 0P (001) unvollkommen spaltbar".

Durch alkoholische Kalilauge wird der Aether leicht in Benzylsulfhydrat und Benzoësäure gespalten. Die nach kurzem Erwärmen der Verbindung mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali entstandene Flüssigkeit schied beim Stehen an der Luft nach Hinzufügung von etwas Ammoniak bald Krystalle von Benzyldisulfid ab und der von diesem getrennten Lösung liess sich nach dem Ansäuern mit Aether Benzoësäure entziehen. Es verhält sich demnach der Thiobenzoësäurebenzyläther den bekannten Thioäthern analog, welche bei der Verseifung in Oxysäuren und Thioalkohole zerlegt werden.

Auch gegen Kaliumpermanganat zeigt die Verbindung ein normales Verhalten, indem sie, wie die von E. Beckmann[1]) untersuchten ähnlichen Körper, dadurch zu Benzoësäure und Benzolsulfonsäure oxydirt wird. 3.5 g in Eisessig gelösten Aethers wurde langsam unter Erwärmen mit 5 g Kaliumpermanganat versetzt; der mit Wasser vermischten Flüssigkeit entzog Aether bei 120° schmelzende Benzoësäure und die vom Manganhyperoxyd getrennte Lösung hinterliess beim Eindunsten benzolsulfonsaures Kalium (gef. für Ka = 18.5 pCt., ber. 18.6 pCt.).

Benzylsulfinsäure.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Benzylsulfinsäure bildete das benzylsulfonsaure Kalium, welches nach der Strecker'schen Methode aus Benzylchlorid und Kaliumsulfit, entsprechend der Vorschrift von O. Böhler[2]), leicht zu erhalten war. Das aus dem sulfonsauren Salze mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Benzylsulfonchlorid ist ein aus Benzol, worin es sich beim Erwärmen, wie auch in Aether, leicht löst, in weissen oder gelblich weissen, seidenglänzenden, häufig zu Rosetten vereinigten Nadeln oder zugespitzten Säulen krystallisirender, bei 92—93° schmelzender Körper,

[1]) Journ. f. pr. Chem. (N. F.) XVII, 478.
[2]) Ueber einige Sulfosäuren des Benzyls. Ann. Chem. Pharm. CL, 50.

welcher selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren noch einen schwachen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch zeigte.

0.442 g gaben 0.328 Ag Cl, entsprechend 18.4 pCt. Cl. (Berechnet für $C_6 H_5 . CH_2 . SO_2 . Cl$ 18.6 pCt. Cl).

Die Verbindung ist relativ beständig gegen Wasser, wird dadurch erst bei Siedehitze in Sulfonsäure verwandelt, wobei wir anfangs selbst bei Anwendung eines anscheinend reinen Chlorürs regelmässig Abspaltung einer geringen Menge von schwefliger Säure und eines in Wasser unlöslichen Körpers (Kohlenwasserstoffs?) beobachteten. In der nach der Zersetzung des Chlorids resultirenden Flüssigkeit ist nach Entfernung der soeben erwähnten Körper ausser Salzsäure nur Benzylsulfonsäure enthalten. 0.383 g des aus derselben dargestellten, bei 140° getrockneten Kaliumsalzes gaben 0.156 $Ka_2 SO_4$ = 18.3 pCt. Kalium ($C_7 H_7 Ka SO_3$ enthält 18.6 pCt. Ka). Durch Weingeist scheint Benzylsulfonchlorid nicht ätherificirt zu werden. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Sulfhydrat reducirt.

Das aus dem Chlorid dargestellte Benzylsulfonamid krystallisirte aus heissem Wasser, worin es reichlich, wie auch in Alkohol, sich löst, in geruchlosen, weissen, seidenglänzenden, bei 102° schmelzenden Nadeln.

0.1015 g gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0.0085 N = 8.3 pCt. ($C_6 H_5 . CH_2 . SO_2 . NH_2$ verlangt 8.2 pCt. N).

Bei einem Versuche, das Benzylsulfonchlorid mittelst Aluminiumchlorid [1]) in einer Lösung von Toluol in Benzyltolylsulfon zu verwandeln, resultirten nur harzige, zur weiteren Untersuchung wenig geeignete Körper.

Die Ueberführung des Benzylsulfonchlorids in Benzylsulfinsäure unter Wasser mittelst Zinkstaub geht, wahrscheinlich wegen des hohen Schmelzpunktes des Chlorids, erst bei starkem Erwärmen vor sich, und die Ausbeute an Sulfinsäure lässt einigermassen zu wünschen übrig, wird auch dadurch, dass man in Alkohol operirt, nicht oder kaum gesteigert. Bei Anwendung von Natriumamalgam, welches wir auf die mit einem Tropfen Wasser versetzte Lösung des Chlorids in Benzol einwirken liessen, wurde sogar die Abspaltung einer wesentlichen Menge von schwefliger Säure beobachtet [2]). Dass übrigens in dem auf die

---

[1]) Vergl. H. Beckurts und R. Otto: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffe vermittelst Chloraluminium; diese Berichte XI, 2066.

[2]) Es scheint sich demnach die Wirkung des Natriumamalgams nicht auf die Bildung von Sulfinsäure zu beschränken, ähnlich wie Gabriel und Deutsch (diese Berichte XIII, 386) unlängst beobachteten, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenylmonosulfonchlorid ein Theil des Chlorids nach Gleichung: $C_{12} H_9 . SO_2 Cl + H_2 = H Cl + SO_2 + C_{12} H_{10}$ zerlegt wird. Der Eine von uns hat übrigens

eine oder andere Weise entstehenden Salzgemische Benzylsulfinsäure enthalten ist, geht daraus hervor, dass dasselbe mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mehr oder weniger Benzylsulfhydrat lieferte, und, wie in der vorstehenden Abhandlung „Ueber eine neue Bildungsweise von Sulfonen“ erwähnt wurde, mit Benzylchlorid Dibenzylsulfon gab. Das in Wasser leicht lösliche, benzylsulfinsaure Natrium krystallisirt aus seiner heissgesättigten Lösung in absolutem Alkohol fast vollständig in kleinen, weissen, seidenglänzenden Blättchen heraus. Bei dem Versuche aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Salzsäure die Sulfinsäure abzuscheiden, entwich schweflige Säure und es fiel ein dickliches Oel von dem Bittermandelöl ähnlichen Geruche nieder. Auch Alkalien, ja schon den kohlensauren Salzen derselben gegenüber ist die Sulfinsäure wenig stabil, wird unter Austritt von schwefliger Säure zerlegt. Erwärmt man das rohe Zinksalz derselben, zur Ueberführung in das Natriumsalz, mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, so zeigt die Flüssigkeit regelmässig, selbst wenn ein Ueberschuss des letzteren Salzes vermieden wird, einen bittermandelölartigen Geruch und enthält nun Natriumsulfit.

0.119 g des bei 150° getrockneten, benzylsulfinsauren Natriums gaben 0.0475 Na_2SO_4 = 12.9 pCt. Natrium (die Formel $C_6H_5 . CH_2 . SO_2Na$ verlangt 12.9 pCt. Na)[1]).

Verhalten des benzylsulfonsauren Kaliums gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd[2]).

25 g benzylsulfonsaures Kalium wurde mit der gleichen Menge Aetzkali in einer Retorte so lange geschmolzen, als noch etwas überging. Das Destillat bestand aus Wasser und einem darin unlöslichen Oele (Ö), welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen in einen damit sich verflüchtigenden Antheil ($Ö_1$) und einen gelblichen, nicht flüchtigen, in der Kälte erstarrenden ($Ö_2$) zerlegt werden konnte. $Ö_1$ bestand höchst wahrscheinlich aus viel Toluol und wenig Benzol; es wurde durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure grösstentheils zu Benzoësäure oxydirt. $Ö_2$, schwach nach Benzophenon riechend, wurde aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt und lieferte als darin am

---

schon i. J. 1868 nachgewiesen, dass sich das Sulfonaphtalinchlorür durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung völlig zu SO_2 und Naphtalin reduciren lässt und auf die Verschiedenheit im Verhalten jenes Chlorürs und des Chlorürs der Sulfobenzolsäure und deren Homologen hingewiesen. (Vergl. Otto und Möries: Ueber das Quecksilbernaphtyl und einige Derivate des Naphtalins. Ann. Chem. Pharm. 147, 164.

[1]) Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure durchläuft die Masse eine ähnliche Farbenskala (bis zu tief Indigblau wie die meisten sulfinsauren Salze unter gleichen Bedingungen.

[2]) Diese Versuche hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. stud. pharm. Gübler angestellt.

schwersten löslichen Körper kleine, weisse, glänzende, geruchlose, bei 106—107° schmelzende Blättchen, deren Menge zur Analyse nicht hinreichte. Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen und ebenfalls mit 25 g sulfonsaurem Salze angestellten Versuche resultirte (wiederum neben relativ wenig Benzol und viel Toluol) wahrscheinlich der gleiche Körper, welcher aber nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 110° schmolz. In beiden Fällen enthielt der Retortenrückstand, neben Kaliumsulfit, benzoësaures Salz, als wesentlichstes Zersetzungsprodukt.

---

318. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Quecksilber- und Bleiäthylmercaptids bei höherer Temperatur.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Bereits vor Jahren hat einer meiner damaligen Schüler, Hr. R. Schiller, auf meine Veranlassung und in Anknüpfung an eine frühere von mir und Dreher gemeinschaftlich veröffentlichte, kleine Arbeit: „Ueber Umwandlung von Thiophenol in Phenylbisulfid“[1]) das Verhalten der Quecksilber- und Bleiverbindung des Aethylmercaptans untersucht; da aber die Versuchsresultate kaum etwas Besonderes darboten, vielmehr lediglich die Analogie zwischen diesen Verbindungen und den entsprechenden Phenylderivaten constatirten, so unterblieb die Veröffentlichung derselben. Nachdem ich nun aber in der verbreiteten „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ von V. v. Richter auf Seite 129 (2. Aufl.) bei den allgemeinen Bemerkungen über Mercaptane und Thioäther die Angabe finde, dass die Schwefeläther auch aus den Mercaptanen durch Erhitzen ihrer Quecksilberverbindungen erhalten werden können und dabei die Gleichung:

$$(C_2H_5 . S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS$$

aufgestellt sehe, scheint es mir denn doch angezeigt, die Schiller'schen Beobachtungen, so weit ich dieselben noch aus den mir vorliegenden Aufzeichnungen entnehmen kann, zu veröffentlichen.

Beim Erhitzen von Quecksilberäthylmercaptid in Weingeist und im geschlossenen Rohre kurze Zeit auf 180—190°, zerlegte sich die Verbindung glatt in metallisches Quecksilber und Aethyldisulfid, welches, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, zwischen 150 und 151° siedete (als Siedepunkt von $(C_2H_5)_2S_2$ wird 151° angegeben) und in alkoholischer Lösung mit Sublimat einen krystallinischen, der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$, $HgCl_2$ entsprechend zusammengesetzten Niederschlag gab.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 178.

0.3100 g desselben lieferten 0.1829 HgS = 50.9 pCt. Hg (die Formel verlangt 50.9 pCt. Hg).

Bildung von Schwefelquecksilber fand unter diesen Umständen nicht, oder höchstens in ganz geringen Mengen statt. In trocknem Zustande zersetzte sich das Mercaptid ungefähr bei derselben Temperatur, wie im geschlossenen Rohre unter Weingeist, und wesentlich in derselben Weise, jedoch entstand etwas mehr Schwefelquecksilber, aber immer nur eine Menge, welche gegenüber der des sich abspaltenden metallischen Quecksilbers, verschwindend klein war [1]).

Hiernach gehört das Quecksilberäthylsulfhydrat in die Kategorie derjenigen Mercaptide, welche sich bei höherer Temperatur, wie z. B. die entsprechende Phenylverbindung, in Metalle und Alkyldisulfide und nicht, wie die Quecksilberverbindungen des Paratoluolsulfhydrats und Benzylsulfhydrats, in Schwefelmetalle und Alkylsulfide spalten. [2])

Das aus Alkohol in kleinen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisirende und bei 150° ohne Zersetzung schmelzende Bleiäthylmercaptid wurde beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in Alkohol auf 180—190° in Schwefelblei und Aethylsulfür zerlegt, verhielt sich also wie die Bleimercaptide überhaupt bei höherer Temperatur. Die aus dem so entstandenen Aethylsulfür dargestellte Quecksilberchloridverbindung entsprach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S,\ HgCl_2$.

1.1182 g derselben gaben 0.7186 HgS = 55.4 pCt. Hg, d. i. die theoretische Menge.

---

319. R. Otto: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Mercaptane.

[Vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Als ich unlängst in der Literatur nach Angaben in Betreff der Einführung der Gruppe $SO_2.OH$ in Mercaptane und verwandte Verbindungen suchte, fand ich, dass auf Veranlassung von J. Wislicenus,

---

[1]) Nach einer Angabe von Zeise (Ann. Chem. Pharm. 11, 1), welche auch in den Artikel „Aethylsulfhydrat“ des „Neuen Handwörterbuches der Chemie“ übergegangen ist, soll sich das Mercaptid bereits bei 130° zu zersetzen beginnen und schliesslich völlig in ein überdestillirendes Oel und zurückbleibendes Quecksilber und Schwefelquecksilber zerfallen. Schiller beobachtete wiederholt, dass sich von Quecksilbermercaptid schon bei der Temperatur, bei welcher es eben schmilzt, etwas Queckailber abspaltete, ja dass die Verbindung schon beim Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Weingeist in mehr oder weniger hohem Grade diese Zersetzung erlitt.

Den Schmelzpunkt des Quecksilberäthylmercaptids finde ich überall irrthümlich bei 86° angegeben, er liegt aber bei 76°.

[2]) Vergl. a. a. O.

R. Brunner [1]) zum Zweck der Darstellung einer Thiophenolsulfonsäure Benzolsulfhydrat mit kalter, concentrirter Schwefelsäure behandelt hat und aus der unter Abspaltung von viel schwefliger Säure sich bildenden, prachtvoll blaugefärbten Lösung durch Verdünnung mit Wasser, wodurch die blaue Färbung aufgehoben wurde, einen schwach röthlich gefärbten, in englischer Schwefelsäure wieder mit blauer Farbe löslichen, schwach sauren Körper fällte, welcher bei der Analyse „ungefähr zu der Formel $C_6H_6SO_2$ stimmende Zahlen“ ergab. Die Bildung dieses Körpers, dessen Isomerie mit der benzolschwefligen Säure er für möglich hielt, wird in jener Notiz durch die Gleichung:

$$C_6H_6S + 2H_2SO_4 = C_6H_6SO_2 + 2H_2O + 2SO_2$$

interpretirt. Da einer gütigen, brieflichen Mittheilung des Hrn. Wislicenus zufolge, der fragliche Körper damals nicht weiter untersucht wurde, ausserdem die Angaben in Betreff der in Rede stehenden Reaktion mit der von mir resp. in Gemeinschaft mit R. Schiller und H. Beckurts [2]) ermittelten Thatsache, dass sowohl durch Schwefelsäureanhydrid als auch durch Schwefelsäurechlorhydrin Thiophenol und dessen nächsten Verwandte zunächst unter Abspaltung von Wasser und Schwefligsäure resp. auch Salzsäure in Disulfide verwandelt werden, einigermassen im Widerspruche zu stehn schien und endlich Stenhouse in seiner zweiten Abhandlung „Ueber die Produkte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze“ [3]) auch durch Einwirkung von gewöhnlicher Schwefelsäure auf Phenylsulfhydrat nur Phenyldisulfid erhalten haben will, so hielt ich es für angezeigt, den Verlauf der fraglichen Reaktion durch neue Versuche festzustellen. Indem ich von einer detaillirten Beschreibung derselben glaube Abstand nehmen zu können, berichte ich nur, dass völlig in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Stenhouse Phenylsulfhydrat schon in der Kälte, wenn auch langsam, weit leichter bei gelindem Erwärmen durch gewöhnliche Schwefelsäure (ungefähr 1 Vol.), ohne Bildung von Nebenprodukten in bei 60—61° schmelzendes Phenyldisulfid verwandelt wird. Die Neigung des Mercaptans in Disulfid überzugehen, ist so beträchtlich, dass selbst auf mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure das Thiophenol reducirend wirkt, vorausgesetzt, dass man ein wenig erwärmt. Lässt man einen Ueberschuss von Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure reagiren und erwärmt stärker, so bildet sich neben Phenyldisulfid eine geringe Menge eines gelblich weissen, in Alkohol und Aether so gut wie unlöslichen

---

[1]) Vergl. diese Berichte IV, 984.

[2]) Vergl. Schiller und Otto: Verhalten des Benzolsulfhydrats und Paratoluolsulfhydrats gegen SO_3, diese Berichte IX, 1688 und Beckurts und Otto: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins, ebendaselbst XI, 2061.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 149, 247.

Körpers, dessen Natur nicht näher ermittelt wurde. Dieser Körper, dessen Entstehung ich schon früher bei meinen Versuchen über Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Thiophenol beobachtete, hängt hartnäckig dem Disulfid an und scheint die normale Krystallisationsfähigkeit desselben zu beeinträchtigen [1]). Wird endlich das Gemisch von Säure und Mercaptan erhitzt, so entstehen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe, dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte, deren Untersuchung für mich bei dieser Veranlassung kein Interesse darbot.

Was ich in Bezug auf Phenylsulfhydrat sagte, gilt nun ebenfalls, mutatis mutandis, für Paratoluolsulfhydrat und Benzylsulfhydrat, wovon ich mich durch weitere Versuche überzeugte. Auch durch Schwefelsäurechlorhydrin ($\frac{1}{2}$ Molekül) wird Benzylsulfhydrat nach Gleichung:

$$2\,\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S + SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2 + SO_2 + H_2O + HCl$$

in Disulfid verwandelt.

---

320. R. Otto: Ueber die sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfonsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Bekanntlich hat vor einiger Zeit C. Fahlberg [2]) die Richtigkeit der Behauptung von H. Beckurts [3]), dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol ausser der Para- und Orthosäure auch eine mit der von Müller, Pagel und v. Pechmann erhaltenen identische Säure, die Toluolmetasulfonsäure entstehe, bestritten und das sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfamid auf Grund von hier nicht zu erörternden Beobachtungen für ein Gemenge von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid angesprochen.

Von Hrn. Beckurts, welcher sich begreiflich aus persönlichen und sachlichen Gründen sehr für die Klarstellung der betreffen-

---

[1]) Ich beobachtete wiederholt, dass sobald sich der oben erwähnte Körper gebildet hatte, das Phenyldisulfid sich nicht in den glänzenden Nadeln aus seiner alkoholischen Lösung abschied, in welchen es sonst so ausnehmend leicht krystallisirt, sondern in matten, weissen, krümligen Formen und dann erst durch wiederholtes Umkrystallisiren die normale Form annahm, so dass ich anfangs glaubte, es gar nicht mit Phenyldisulfid zu thun zu haben. Auch Schwefel kann sich übrigens dem Disulfid beimengen, wenn man das Gemisch von Säure und Thiophenol stark erwärmt, denn Grübe hat bekanntlich nachgewiesen („Ueber einige Diphenylbildungen innerhalb des Moleküls", Ann. Chem. Pharm. 174, 177), dass Benzoldisulfid bei höherer Temperatur sich in Schwefel und Sulfid zerlegt.

[2]) Ueber das flüssige Toluolsulfochlorid und die sog. Beckurts'sche Toluolmetasulfosäure. Diese Berichte XII, 1048.

[3]) Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol. Diese Berichte X, 948.

den Frage interessirt, aber wegen veränderter Lebenslage nicht im Stande war, derselben zur Zeit wieder näher zu treten, wurde ich veranlasst zu constatiren, ob das noch von seiner Untersuchung herrührende und in der Präparaten-Sammlung meines Laboratoriums befindliche, von ihm als Toluolmetasulfamid beschriebene und bei 104—105° schmelzende Präparat ein einheitlicher Körper oder, wie behauptet, ein Gemenge von Ortho- und Paraverbindung sei.

Zu dem Zwecke regenerirte ich zunächst aus dem Amid — es waren ungefähr 10 g — durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre die Sulfonsäure, führte diese in Kaliumsalz über und stellte hieraus mittelst Phosphorpentachlorid das Chlorid dar. Der anfangs ölige Körper erstarrte bald partiell und der durch Abpressen von dem flüssigen getrennte, feste Antheil krystallisirte aus Benzol in ansehnlichen, wasserhellen Tafeln, welche den Schmelzpunkt des Toluolparasulfonchlorids (69°) besassen, bei 137° schmelzendes Amid und ein bei 102—103° schmelzendes Anilid [1]) gaben.

Hiernach ist das von Beckurts als Toluolmetasulfonamid beschriebene Amid übereinstimmend mit der Behauptung Fahlberg's wohl als ein Gemenge der Para- und Orthoverbindung anzusehen, und es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch das von P. Claesson und K. Wallin [2]) aus dem bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol entstehenden Produkte dargestellte, bei 107—108° schmelzende und für Metaamid angesprochene Amid ein solches Gemenge darstellt.

Claesson und Wallin urgiren in der citirten Abhandlung die in einer Mittheilung von mir und Beckurts [3]), worin u. A. die Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Toluol und einige andere aromatische Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde, enthaltene Behauptung, dass bei Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Toluol sich ein Gemenge von Toluolparasulfonsäure, deren Chlorid und Sulfotoluid bilde, aber „eine isomere Toluolsulfonsäure nicht entstehe, oder doch nur in so geringer Menge, dass ihr Nachweis bei der in Arbeit genommenen Menge von Toluol nicht möglich sei.“ Meines Erachtens hätte letztere „*reservatio mentalis*“ uns selbst vor dem verblümten Vorwurfe eines Uebersehens der neben den Paraverbindungen entstehenden, anderen Verbindungen schützen sollen, wie es denn wohl auch billig gewesen wäre hervorzuheben, dass wir nur mit 30 g und nicht wie Claesson und Wallin mit 1119 g Toluol experimentirten.

[1]) Nach F. H. S. Müller und F. Wiesinger: Darstellung von Sulfo- oder Sulfoverbindungen aus Diazoverbindungen mit Schwefligsäure (diese Berichte XII, 1848) schmilzt das Anilid der Toluolparasulfonsäure bei 108°.

[2]) Ueber die isomeren Toluolmonosulfonsäuren, diese Berichte XII, 1848.

[3]) Diese Berichte XI, 2061.

Endlich war, ausgesprochenermassen, der Zweck unserer Untersuchung lediglich der, die Frage zu entscheiden, ob alle theoretisch zwischen Schwefelsäuremonochlorhydrin und Kohlenwasserstoffen denkbaren Reaktionen thatsächlich neben einander verlaufen und eventuell unter welchen Bedingungen. Die an sich sehr interessante Frage nach einer etwaigen Bildung von Ortho- und Metaverbindungen interessirte uns bei dieser Gelegenheit nicht.

321. Th. Weyl u. B. von Anrep: Ueber Kohlenoxyd-Hämoglobin.

[Aus dem physiolog. Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Verhalten von Sauerstoff-Hämoglobin und von Kohlenoxyd-Hämoglobin zu Oxydationsmitteln. Als oxydirende Substanzen benutzten wir Lösungen von übermangansaurem Kali (0.025 pCt.), chlorsaurem Kali (5 pCt.), Jod + Jodkalium 0,05 g, Jod + 1 g Jodkalium auf 1 l Wasser. Die Oxydation wurde bei Stubentemperatur vorgenommen.

Während Sauerstoff-Hämoglobin durch oxydirende Substanzen sehr schnell in Methämoglobin übergeführt wird, gehören viel grössere Mengen oxydirender Substanzen oder viel längere Einwirkung dazu, um die gleiche Veränderung auch in Lösungen von Kohlenoxyd-Hämoglobin hervorzurufen. Wurde z. B. Jod + Jodkalium angewendet, so trat auf Zusatz von 1 ccm im Sauerstoff enthaltenden Blute der Streifen des Methämoglobins sogleich, im Kohlenoxyd enthaltenden Blute erst nach 4 Tagen auf. Das Kohlenoxyd enthaltende Blut blieb dabei unverändert roth und liess einen starken Niederschlag fallen, das Sauerstoff enthaltende Blut färbte sich sofort gelb und zeigte nur eine geringe Trübung.

Besonders gut eignete sich die Chamäleonlösung dazu, Sauerstoff enthaltendes Blut von Kohlenoxyd enthaltendem zu unterscheiden. Das Sauerstoff enthaltende blieb klar und zeigte bei Zusatz von $^1/_2$ ccm Lösung den Methämoglobinstreifen, indem es zu gleicher Zeit gelblich grün wurde. Das Kohlenoxyd enthaltende Blut blieb bei gleichem Zusatz roth, wurde trübe und zeigte den Methämoglobinstreifen nicht.

Die Menge des im Blute enthaltenen Kohlenoxyds ist von Einfluss auf die Menge des zur Entstehung von Methämoglobin nöthigen Oxydationsmittels. Je mehr Kohlenoxyd das Blut enthält, um so mehr übermangansaures Kali war nöthig, um den Methämoglobinstreifen hervorzurufen. Wurde das Blut eines mit Kohlenoxyd ver-

gifteten Kaninchens der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so genügte schon drei Tage nach der Vergiftung eine geringere Menge Chamäleonlösung zur Ueberführung in Methämoglobin, als kurz nach dem Tode des Thieres.

1 procentige, wässrige Lösungen von Brenzcatechin und Hydrochinon lassen im Sauerstoff enthaltenden Blute das Methämoglobin schnell erscheinen. Das Blut wird hierbei gelblich gefärbt. Das Kohlenoxyd enthaltende Blut bleibt unverändert. Wie Hydrochinon wirkt auch eine wässrige Lösung von Pyrogallol (0.5 pCt.). Resorcin wirkt bei gleicher Dosis, wie die anderen Phenole, weder auf Sauerstoff-, noch auf Kohlenoxyd enthaltendes Blut ein. Da die Phenole auf das Hämoglobin reducirend, nicht oxydirend wirken, nimmt Hoppe-Seyler mit Recht an, dass Methaemoglobin nicht mehr, sondern weniger Sauerstoff als Sauerstoff-Hämoglobin enthält.

Bei Anwendung der genannten Phenole wurde die Blutlösung mit ihnen 15 Min. bei 40° digerirt.

Alle angegebenen Versuche wurden mit verdünntem Rinds-, Kaninchen- und Hundeblut oder mit Lösungen krystallisirten Hämoglobins aus Hundeblut angestellt.

Wenn der Streifen von Natrium = 50 ist, so liegt der Streifen des Methämoglobins bei 37—41.

2. Reduktion des Methämoglobins. Zu den Reduktionsversuchen diente die durch übermangansaures Kali oder Jod in Jodkaliumlösung mit Hydrochinon oder Brenzcatechin erhaltene Lösung von Methämoglobin, nachdem α und β vollkommen verschwunden waren. Der Streifen dieser Verbindung lag stets bei 37—41. Auf Zusatz weniger Tropfen Schwefelammonium, oder der nach Stokes benannten Lösung verschwand der Methämoglobinstreifen in beiden Blutarten. Im Sauerstoff enthaltenden Blute trat bei Sauerstoffzutritt Sauerstoffhämoglobin auf, im Kohlenoxyd enthaltenden Blute dagegen unter gleichen Verhältnissen stets Kohlenoxyd-Hämoglobin. Dieses Resultat wurde nicht geändert, als alles von der Blutlösung absorbirte Kohlenoxyd durch einen andauernden Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom vor dem Spektroskope ausgetrieben worden war. Wir unterscheiden nach diesen Versuchen Sauerstoff-Methämoglobin und Kohlenoxyd-Methämoglobin trotz gleichen, spektroskopischen Verhaltens als zwei verschiedene Körper.

Auf Zusatz von etwas Schwefelammonium wird die durch das Oxydationsmittel gelb gefärbte Lösung von Sauerstoff-Methämoglobin roth. Hierbei löst sich der bei der Oxydation entstandene Niederschlag auf. Auch die auf Zusatz grösserer Mengen von Chamäleon-

lösung endlich gelb gewordene Lösung von Kohlenoxyd-Methämoglobin verändert diese Farbe in gleichem Sinne. —

Im Sauerstoff und im Kohlenoxyd enthaltenden Blute tritt nach der Reduktion ein dritter, schlecht begrenzter Streifen („Schatten“) vor α auf (44—45, 50—52). Diese Reduktionserscheinungen zeigen sich in beiden Blutarten, wenn man die Methämoglobinlösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Dieses Spektrum ist das des Methämoglobins in alkalischer Lösung.

3. Zur Diagnose der Kohlenoxydvergiftung. Soll die Diagnose unter Kohlenoxyd-Hämoglobin durch die chemische Untersuchung des Blutes gestellt werden, so empfehlen sich nach fremden und eigenen Erfahrungen hierfür folgende Massnahmen:

1. Das Blut wird, in ganz gefüllter Flasche bis zur Untersuchung abgeschlossen, im Dunklen bei niederer Temperatur aufbewahrt.

2. Tritt auf Zusatz von Schwefelammonium, oder der von Stokes angegebenen Lösung von weinsaurem Eisenoxydulammoniak keine Reduktion zu Hämoglobin auf, so liegt Kohlenoxyd-Hämoglobin vor. (Hoppe-Seyler.)

3. Tritt auf Zusatz weniger Tropfen einer Chamäleonlösung von 0.025 pCt. im passend verdünnten Blute im Verlaufe von ca. 20 Minuten kein Methämoglobin auf, blieb das Blut roth und klar, so ist Kohlenoxyd-Hämoglobin vorhanden. Die gleiche Menge Chamäleonlösung muss in einer gleich concentrirten [1]), mit Luft geschüttelten Blutlösung von Mensch, Rind, Hund oder Kaninchen eine gelbe Färbung hervorbringen, Methämoglobin produciren und eine Trübung verursachen.

4. Statt der Chamäleonlösung kann mit gleich sicherem Erfolge eine 1 procentige Lösung von Brenzcatechin oder Hydrochinon benutzt werden. Bei Anwendung dieser Phenole muss die Blutlösung 15 Minuten bei 40° digerirt werden.

5. Die Spektren von Hämatin in saurer Lösung und von Methämoglobin sind auf einfache Weise nur durch spektroskopische Messung der Lage der Absorptionsbänder von einander zu unterscheiden.

Die Arbeit erscheint demnächst ausführlich in dem „Archiv für Physiologie“ von Du Bois-Reymond.

---

[1]) Bereitet durch Verdünnung mit Wasser, bis die Färbung der in zwei Hämatinometern (Hoppe-Seyler) befindlichen Blutlösungen übereinstimmt.

322. S. M. Losanitch: Zur Constitution des Tetranitrodiphenylcarbamids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Ich habe der Gesellschaft die Mittheilung gemacht, dass das Tetranitrodiphenylcarbamid mit alkoholischer Kalilösung in die Kaliumverbindung übergeht [1]):

$$CO\begin{<}NK.C_6H_3(NO_2)_2\\NK.C_6H_3(NO_2)_2\end{<}$$

und dass sich diese mit Wasser in das bei 176° schmelzende Dinitranilin und Kaliumcarbonat zersetzt:

$$CO\begin{<}NK.C_6H_3(NO_2)_2\\NK.C_6H_3(NO_2)_2\end{<} + 2H_2O = K_2CO_2 + 2C_6H_3(NO_2)_2NH_2.$$

Dieses Dinitranilin habe ich durch alkoholische Kalilösung in das α-Dinitrophenol übergeführt:

$$C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + KOH = C_6H_3(NO_2)_2OK + NH_3.$$

Salkowski [2]) hat für α-Dinitrophenol (schmilzt bei 114°) die Constitution $C_6H_3.1OH.2NO_2.4NO_2$ angenommen und demnach müssen Dinitranilin und Tetranitrodiphenylcarbamid eine ähnliche Constitution haben.

Clemm [3]) hat schon die Beobachtung gemacht, dass das Dinitranilin (schmilzt bei 175°) etwas mit dunkelrother Farbe von siedender Natronlauge aufgenommen wird. „Die so erhaltene, alkalische Lösung verliert aber beim Erkalten ihre rothe Farbe wieder, indem die gelöste Substanz sich zum allergrössten Theile in hellgelben, kleinen Flöckchen unverändert wieder ausscheidet.“ — Wenn man aber das Dinitranilin mit alkoholischer Kalilauge kocht, zeigt sich Ammoniakgeruch. Das Kochen, unter successivem Zusatz von Wasser, wurde solange fortgesetzt, als sich Ammoniak entwickelte. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz des Dinitrophenols in gelben Nadeln aus. Durch Salzsäure zersetzte, wässerige Lösung dieses Salzes gab Dinitrophenol, welches bei 112—113° schmolz.

Chemisches Laboratorium an der fürstl. serbischen Hochschule
zu Belgrad.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1589.
[2]) Diese Berichte VII, 873.
[3]) Journal für prakt. Chemie 1870, I, 171.

323. V. Merz u. W. Weith: Ueber die substitutionsweise Einführung von Phenolresten.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann.)

Wie in diesen Berichten XII, 1925 mitgetheilt ist, wird das Phenol beim Erhitzen mit Chlorzink ätherificirt und sind in Nutzanwendung davon Versuche behufs Gewinnung auch andersartiger, aromatischer Substanzen in Sicht genommen worden.

Besonders nahe lag zu prüfen, ob, wie Phenol- so auch Aminwasserstoff (event. Ammoniakwasserstoff) durch Phenolreste sich ersetzen lasse.

$$C_6H_5\cdots O\boxed{H} + \boxed{HO}\cdots C_6H_5 = C_6H_5\cdots O\cdots C_6H_5 + H_2O,$$

$$(C_6H_5 . H)N\boxed{H} + \boxed{HO}\cdots C_6H_5 = (C_6H_5 . H)NC_6H_5 + H_2O.$$

Wir haben die folgenden Versuche gemeinsam mit Hrn. Dr. N. Juvalta aus Bergün, Graubünden, vorgenommen.

Diphenylamin.

Wird Anilinchlorzink mit Phenol während mehrerer Stunden auf 250—260° erhitzt, dann das Reaktionsprodukt mit salzsaurem, heissem Wasser ausgezogen, so hinterbleibt viel Oel, welches bald krystallinisch erstarrt; anhängendes Phenol wurde durch Erwärmen und Schütteln mit Natronlauge beseitigt, hierauf die wieder feste Substanz abgewaschen, getrocknet und destillirt, wobei ein nur sehr geringer Rückstand blieb und fast Alles um 297—298° (uncorr.) überging.

Das Destillat erstarrte bald zur blättrig-krystallinischen, noch schwach gelblichen Masse, welche aus warmem Petroleumäther in durchaus weissen Blättern anschoss; sie hatten Blumengeruch, gaben in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen, sowie mit concentrirter Salpetersäure übergossen, schön blaue Lösungen, schmolzen bei genau 54° und zeigten somit alle Eigenschaften des reinen Diphenylamins. Auch ist das Vorliegen dieses Amins durch Darstellung des Chlorhydrats bezüglich den Befund der für die Formel $NH(C_6H_5)_2 . HCl$ verlangten Menge Salzsäure bewiesen worden.

Wie noch erwähnt sei, lieferte Anilinchlorzink für sich allein sonst c. p. erhitzt, sehr wenig Diphenylamin.

Anilinchlorzink und Phenol reagiren somit gegen 250° durchaus im Sinne der oben angeführten Gleichung.

Unterhalb 200° bezüglich ohne Druck war die Diphenylaminbildung nur gering.

Wir haben weiter versucht, das Phenol in

Anilin

überzuführen.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Die Reaktionsmasse von Phenol (1 Theil) und Chlorzinkammoniak (2 Theile) liess nach 8 und selbst 16stündigem Erhitzen auf 280—300° noch deutlich Phenolnadeln ersehen. Sie wurde in verdünnter, warmer Salzsäure aufgenommen, von ungelöstem Oel durch Aether befreit, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Dieser lieferte bräunliches, basisches Oel, welches wie Anilin roch, dessen Verhalten zu Chlorwasser, sowie die Pseudocyanürreaktion zeigte, auch zwischen 181—182° siedete und hiernach Anilin war. Durch Einwirkung einmal von Essigsäureanhydrid, dann von Phenylsenföl entstanden überdies Verbindungen, welche die elegante Krystallisation, sowie durchweg alle Eigenschaften des Acetanilids und Sulfocarbanilids aufwiesen. Schmelzpunkte, wie normal, 112° und 146°. Demgemäss lag Anilin vor.

$$C_6H_5OH + HNH_2 = C_6H_5 . NH_2 + H_2O.$$

Das ätherische Extract von der mit Säure behandelten Reaktionsmasse des Chlorzinkammoniaks und Phenols wurde, um noch unverändertes Phenol zu entfernen, mit Natronlauge geschüttelt, dann der Aether abgehoben und verdunstet, wobei ein wohlriechendes, ziemlich dunkles Oel zurückblieb, welches indessen durch Wasserdampf so gut wie farblos überging. Da im Oel wahrscheinlich Diphenylamin enthalten war, so wurde es in Petroleumäther gelöst und durch die Lösung Chlorwasserstoff geleitet; in der That entstanden körnig-krystallinische Bildungen, welche, ausgewaschen und dann durch Ammoniak zersetzt, eine Substanz mit allen Eigenschaften des Diphenylamins lieferten. Sie gab die bekannte Salpetersäure- wie Schwefelsäurereaktion und besass Blumengeruch. Schmelzpunkt 54°. Demgemäss war, wie a priori zu vermuthen war, ein Theil des präformirten Anilins in weitere Reaktion gerathen, bezüglich in Diphenylamin übergegangen.

Der vom Diphenylaminchlorhydrat getrennte Petroleumäther gab einen öligen Verdampfungsrückstand, welcher ungefähr wie Diphenyloxyd überdestillirte und in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom ein Produkt lieferte, das aus Weingeist in farblosen Blättern anschoss und bei 58° schmolz. Dies sind die Merkmale des reinen, zweifach gebromten Diphenyloxyds.

Die Reaktion des Phenols und Chlorzinkammoniaks lässt somit ausser Anilin und Diphenylamin auch Diphenyloxyd entstehen. Extra zur Mischung gefügtes Chlorzink verminderte die Ausbeute an den beiden Basen, wogegen mehr Diphenyläther entstand. Phenolammoniak statt Phenol brachte das entgegengesetzte Resultat.

Phenylbetanaphtylamin.

Diese Verbindung erwähnt schon C. Gräbe[1]), indessen ohne Mittheilung der Darstellungsmethode. Wir haben nun versucht, ob

[1]) Diese Berichte XII, 2243.

sich auch das Phenylbetanaphtylamin nach unserm Verfahren erhalten lasse.

Werden Anilin und β-Naphtol zu gleichen Molekülen mit überschüssigem Chlorzink auf 180—200° [1]) erhitzt, so entweicht reichlich Wasser. Die Reaktion ist nach höchstens sechs Stunden beendet. Sie ergab ein festes, hell zimmtfarbenes und dabei deutlich krystallinisches Produkt. Dieses wurde, behufs der Beseitigung von noch intakten Ingredientien, mit Salzsäure, dann mit Natronlage ausgekocht, hierauf getrocknet und schliesslich im luftverdünnten Raum destillirt; dabei ging ein gelbliches Oel über, welches bald zur festen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese Substanz schoss aus siedendem Holzgeist nur wenig gefärbt an; umkrystallisirt war sie vollkommen weiss und rein.

Ihre Analyse führte zur Formel des Phenylbetanaphtylamins:

$$C_{16}H_{13}N = N(H \,.\, C_6H_5 \,.\, C_{10}H_7).$$

Das gemischte Amin bildet zu Büscheln gestellte, farblose und harte Nadeln, welche in den geläufigen Lösungsmitteln bei Siedhitze reichlich, dagegen in der Kälte nur sehr mässig löslich sind. Schmelzpunkt der reinen Substanz stets zwischen 107.5 und 108°.

Durch Chlorwasserstoffgas fällt aus der Benzollösung der Base ein grob krystallinisches, schneeweisses Pulver. Sein Gehalt an Chlorwasserstoff stimmte zur Formel des Phenylbetanaphtylaminchlorhydrats, $C_{16}H_{13}N \,.\, HCl$. Durch kaltes Wasser wird dieses Salz unter Abspaltung von Salzsäure afficirt.

Wir erwähnen, dass die Ausbeute an Phenylbetanaphtylamin eine ganz vorzügliche ist.

Betanaphtylamin und Betadinaphtylamin.

Weiterhin wurde Betanaphtol mit dem zweifachen Gewicht an Chlorzinkammoniak im Oelbade auf 200—210° erhitzt. Die für das Stattbaben einer Reaktion typische, zunächst sehr reichliche Wasserbildung hörte nach etwa 2 Stunden auf. Ammoniakentwicklung [2]) war gering. Das doppelschichtige Produkt war eine unten ganz helle (offenbar vorwiegend Zinkverbindungen), oben graue, prononcirt krystallinische Masse, welche mit salzsaurem Wasser, dann mit Natronlauge ausgekocht wurde. Dabei hinterblieb sehr viel graue Substanz; sie löste sich ziemlich leicht in kochendem Benzol und schoss daraus beim Erkalten massenhaft in Krystallblättchen an. Die adhärirende

---

[1]) Wahrscheinlich erfolgt die gleiche Reaktion sogar erheblich unterhalb der hier angeführten Temperatur; jedenfalls sind höhere Hitzgrade zu vermeiden, da zweifellos weitere Umsetzungen erfolgen (höher siedende Partien; tertiäres Amin?) und dann die Isolirung der secundären Base viel mehr Umstände hat.

[2]) Bei der Darstellung des Chlorzinkammoniaks aus pulverigem Chlorzink durch trocknes Ammoniakgas kann die Temperatur auf 300° und darüber steigen. Derart entsteht eine geschmolzene, wenn erkaltet, durchaus compakte Masse. — Vier Theile Chlorzink absorbirten reichlich einen Theil Ammoniak.

recht dunkle Mutterlauge lässt sich durch Auswaschen zunächst mit etwas Benzol, dann mit vielem Weingeist so gut wie vollständig entfernen. Es hinterblieben fast weisse Blättchen, welche durch eine zweite Benzolkrystallisation vollständig weiss und rein erhalten wurden.

Ihre Analyse entsprach genau der Formel des Betadinaphtylamins: $C_{20}H_{15}N = NH(C_{10}H^7)_2$.

Die Imidbase bildet weisse, namentlich, wenn sie trocken ist, lebhaft silberglänzende Blätter. Sie ist auch in kochendem Weingeist nur spärlich, in kochendem Eisessig und namentlich Benzol dagegen bedeutend löslich, sehr viel weniger in den kalten Flüssigkeiten. Die Lösungen fluoresciren intensiv blau. Schmelzpunkt bei genau 170.5°; Erstarrungspunkt ungefähr 166 bis 167°.

Durch trocknes Salzsäuregas entstand in der Benzollösung des Dinaphtylamins ein pulveriges, fein krystallinisches Präcipitat, dessen Chlorwasserstoffgehalt zur Verbindung, $NH(C_{10}H_7)_9 . HCl$, stimmte.

Der Salzsäureauszug der ursprünglichen Chlorzinkreaktionsmasse wurde durch Natronlauge alkalificirt, dann mit Aether ausgezogen und dieser verdunstet. Dabei hinterblieb eine röthlich gefärbte, krystallinische Substanz, welche in heissem Wasser sich leicht löste und beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen anschoss.

Die Krystalle waren nach dem Ergebniss der Analyse, sowie nach allen Eigenschaften das Betanaphtylamin, $NH_2(C_{10}H_7)$.

Schmelzpunkt genau 112°. Mit Wasserdampf ging die Base reichlich in weissen, seidenglänzenden Blättchen über. Ihre Lösungen zeigten blaue Fluorescenz. Das Acetylderivat (Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid) krystallisirte aus heissem Wasser wie Benzoësäure in langen, verflachten Nadeln und schmolz bei 132°. Durch wenig Salzsäure trat die Naphtylbase rasch in Lösung, wurde jedoch durch mehr Säure in weissen, glänzenden Blättchen (Chlorhydrat) sofort wieder gefällt.

Die eben geschilderten Eigenschaften und insbesondere die Schmelzpunkte stimmen mit den Angaben von Liebermann über das von ihm entdeckte Betanaphtylamin [1]) in jeder Einzelnheit überein.

Besonderer Erwähnung verdient, dass das Phenol mit Chlorzinkammoniak hauptsächlich primäres, das Betanaphtol dagegen c. p. secundäres Amin liefert. Zweifellos ist das Oxynaphtalin sehr viel reaktionsfähiger wie das Oxybenzol.

Wir beabsichtigen zunächst die Grenzen der hier besprochenen Reaktionsweise der Phenole etwas näher zu ermitteln. Dabei ist insbesondere, unter Anwendung event. verschiedener wasserentziehender Agentien und namentlich Halogenmetalle, an die Gewinnung auch der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 264.

tertiären, sowie der mehrsäurigen, aromatischen Amine und an die Einführung von Phenolresten für aromatischen Kernwasserstoff (Dimethylanilin, Methyldiphenylamin, Chinolin u. s. w.) zu denken. Analoge Metamorphosen werden vermuthlich, wenn man nicht Phenole sondern Alkohole nimmt, auch bei den Fettkörpern für sich, sowie in ihrer Gruppirung mit aromatischen Substanzen, herbeizuführen sein.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1880.

324. C. Graebe und C. Mensching: Ueber Diphensäureanhydrid.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Versuche, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Chlorid der Diphensäure darzustellen, veranlassten uns sowohl das Anhydrid wie das Chlorid dieser Säure genauer zu untersuchen. Hauptzweck unserer Arbeit ist, durch das Studium dieser Derivate Material zum Vergleich des Verhaltens der Diphensäure mit dem der Phtalsäure und deren Isomeren zu erhalten. In Bezug auf Anhydridbildung zeigt sich grosse Analogie mit der Phtalsäure selbst. Wir theilen im Folgenden kurz einige, zu einem gewissen Abschluss gekommene Resulate mit. Es ist unsere Absicht in der angedeuteten Richtung die Diphensäure ausführlich zu studiren.

Bildung und Darstellung des Diphensäureanhydrids.

Das Anhydrid der Diphensäure wurde von Anschütz [1]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphensäure erhalten. Wir haben die Bildung desselben noch unter folgenden Bedingungen beobachtet:

1) Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Fünffachchlorphosphor auf Diphensäure hatte Hr. Lüscher im hiesigen Laboratorium statt des erwarteten Chlorids eine chlorfreie Substanz erhalten. Die Analysen derselben entsprachen aber nicht der sich zunächst ergebenden Vermuthung, dass sich das Anhydrid gebildet habe. Eine eingehendere Untersuchung zeigte uns, dass das erhaltene Destillat aus einem Gemenge von Diphensäureanhydrid und Diphenylenketon bestand. Neben der Anhydridbildung war also ein Zerfallen unter Abspalten von Kohlensäure aufgetreten. Dasselbe entspricht dem unten angegebenen Verhalten des Diphensäureanhydrids beim Erhitzen.

Bei Einwirkung von einem Molekül Phosphorchlorid auf Diphensäure destillirte nach dem gebildeten Phosphoroxychlorid gleichfalls ein Gemenge von Anhydrid und Keton.

[1]) Diese Berichte X, 826.

2) Auch beim Destilliren der Diphensäure zeigt sich Anhydridbildung, doch entstehen gleichfalls Zersetzungsprodukte, unter denen Diphenyl nachgewiesen wurde.

3) Am leichtesten erhält man das Anhydrid durch Behandeln der Diphensäure mit concentrirter Schwefelsäure. Es wurde so viel der letzteren hinzugegeben, dass ein dicker Brei entstand, und auf ungefähr 120° erhitzt. Nach einigen Minuten trat Lösung ein und es wurde dann die braungefärbte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen. Das Anhydrid schied sich als gelbgefärbter Körper aus. Aus Alkohol konnte er, ohne sich zu verändern, umkrystallisirt werden; doch blieb er gelblich gefärbt. Er wurde in kleinen Nadeln erhalten. Die Analyse entsprach der Formel $C_{14}H_8O_3$. Der Schmelzpunkt wurde bei 220° beobachtet (Anschütz giebt 213° an). In Wasser ist das Anhydrid unlöslich und selbst anhaltendes Kochen verändert es nicht. Alkalien lösen es leicht und aus der Flüssigkeit kann Diphensäure abgeschieden werden.

Zerfallen des Diphensäureanhydrids beim Erhitzen.

Um festzustellen, ob sich das Anhydrid von einem oder zwei Molekülen Säure herleitet, versuchten wir die Dampfdichte im Bleibade nach V. Meyer's Methode zu bestimmen. Die erhaltene Luftmenge war fast doppelt so gross, als der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}\!\!>O$$

entspricht. Auch war die Gasentwickelung langsamer von Statten gegangen, als es sonst bei diesen Bestimmungen der Fall ist. Wir untersuchten daher die im Glasgefäss nach der Bestimmung befindliche Substanz und es zeigte sich, dass das Anhydrid in Diphenylenketon verwandelt war.

$$\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + CO_2.$$

Um eine sicher bestimmte Temperatur zu haben, wiederholten wir den Versuch im Schwefeldampf. Das Resultat war genau dasselbe. Das Diphensäureanhydrid ist also weniger beständig als das Phtalsäureanhydrid, welches, im Schwefeldampf erhitzt, die normale Dampfdichte ergab.

Beim Destilliren des Diphensäureanhydrids tritt gleichfalls schon eine theilweise Zersetzung ein.

Dieser leichte Uebergang von Diphensäureanhydrid in Diphenylenketon spricht für die Annahme von Fittig, dass das letztere, wie das Phenanthren, eine Diorthoverbindung sei. Auch G. Schultz[1]) hat sich

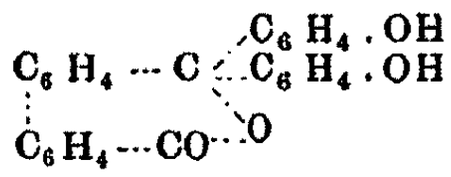
[1]) Ann. Chem. Pharm. 203, 117.

kürzlich hierfür ausgesprochen. Immerhin haben wir uns vorgenommen zu prüfen, ob das Diphenylenketon wie das Diphenylenmethan nicht vielleicht doch ein Orthometaderivat ist und aus Ringen von sechs Kohlenstoffatomen besteht. Ist man gezwungen dieselben als Diorthoverbindungen anzusehen, so würden sie einen Ring von fünf Atomen Kohlenstoff enthalten. Es ist zweifellos von theoretischem Interesse, dass diese Frage bestimmt entschieden wird. Vielleicht ergiebt unsere Arbeit weiteres Material zu ihrer Beantwortung.

Phtaleïne der Diphensäure.

Zur weiteren Charakteristik der Diphensäure schien es uns wichtig, zu versuchen, ob das Anhydrid derselben eine den Baeyer'schen Phtaleïnen analoge Verbindung liefert. Beim Erhitzen des Diphensäureanhydrids mit Phenol und Zinnchlorid verlief die Reaktion genau, wie sie Baeyer für das Phenolphtaleïn beschreibt. Es wurde ein röthlich gefärbter, krystallinischer Körper erhalten, der sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe löst.

Die Analyse gab Werthe, die mit der Formel



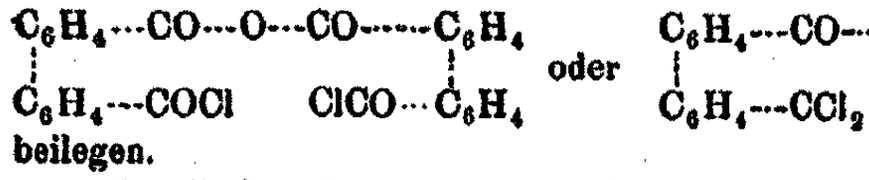
übereinstimmen. Ob dieselbe auch dem Verhalten entspricht, werden die ferneren Versuche zeigen.

Mit Resorcin wurde eine Verbindung erhalten, welche sich in Alkalien mit bräunlichgelber Farbe löst und eine dem Fluoresceïn ähnliche, aber sehr viel schwächere Fluorescenz zeigt. Brom liefert Substitutionsprodukte; doch erhielten wir bisher keine schön gefärbten Körper.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Diphensäureanhydrid.

Beim gelinden Erwärmen gleicher Moleküle Diphensäureanhydrid und Phosphorchlorid tritt eine heftige Reaktion ein; es geht viel Phosphoroxychlorid über. Bei stärkerem Erhitzen destillirt ein in der Vorlage erstarrender Körper. Schmelzpunktsbestimmungen zeigten, dass er aus einem Gemenge eines etwas über 120° schmelzenden Körpers und unverändertem Anhydrid bestand. Er wurde nochmals mit Phosphorchlorid destillirt und das erhaltene Produkt aus Petroleumäther krystallisirt. Der constant bei 128° schmelzende, gelblich gefärbte Körper gab Zahlen, welche der Formel $C_{28}H_{16}Cl_2O_5$ entsprechen. Es leitet sich daher das Chlorid von einem verdoppelten Anhydrid her und spricht dies wohl dafür, dass die Formel des Anhydrids auch zu verdoppeln ist.

Dem Chlorid könnte man eine der beiden folgenden Formeln:



beilegen.

Mit Alkalien liefert es wieder Diphensäure. Bei Versuchen eine vollständigere Chloridbildung durch längeres Erwärmen von Diphensäureanhydrid mit einem Gemenge von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid zu erzielen, trat Verkohlung ein.

Obiges Chlorid, aus Alkohol krystallisirt, lieferte chlorfreie, in kohlensauren Alkalien unlösliche Blättchen, welche bei 96—97° schmelzen. Aus den Analysen liess sich mit Sicherheit bisher keine Formel erhalten.

Genf.

---

325. J. Stenhouse und Ch. E. Groves: Vorläufige Mittheilung über einige Derivate des Orcins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns einige Halogenderivate des Orcins beschrieben, worin fünf Wasserstoffatome durch die Halogene ersetzt waren unter Bildung von Pentachlororcin, $C_7H_3Cl_5O_2$, und Pentabromorcin, $C_7H_3Br_5O_2$[1]). Zuerst dachte man daran, dass zwei oder drei Halogenatome vielleicht in die Methylgruppe eingetreten wären; doch zeigte sich das Irrige dieser Anschauung, sobald als die entsprechenden Resorcinderivate untersucht wurden. Da hierbei ein Körper mit der empirischen Formel $C_5HBr_5O_2$ entstand, so wurde es wahrscheinlich, dass seine Constitution durch die Formel $C_6HBr_3(OBr)_2$ auszudrücken sei.

Dies hielten die Herrn Liebermann und Dittler indessen für so unwahrscheinlich, dass sie die Reaktion wiederholten[2]), doch konnten sie die zuvor aufgestellte empirische Zusammensetzung desselben nur bestätigen.

Da sie gleichwohl nicht gern zugeben wollten, dass die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe direkt durch Brom ersetzt würden und fanden, dass sich aus Pentabromorcin durch ein Molekül Brom leicht ein Körper $C_6HBr_3O_2$ bildet, den sie Tribromresochinon nannten, so betrachteten sie das Pentabromresorcin als ein Additionsprodukt von Brom zu ihrem Tribromresochinon und gaben jenem die Formel:

---

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 168, 174.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 169, 252.

$Br_2 . C_6HBr_3\langle{O \atop O}$, oder etwa

$$Br_2 . C_6HBr_3\langle{O \cdots O \atop O \cdots O}\rangle C_6HBr_3 . Br_2.$$

Ein Bedenken haben wir jedoch gegen diese Ansicht; obwohl Pentabromresorcin, nach ihnen ein Additionsprodukt zu Tribromresochinon, bekanntlich mit der grössten Leichtigkeit durch reducirende Agentien in Tribromresorcin, $C_6HBr_3(OH)_2$, umgewandelt wird, ist das Tribromresochinon, $C_6HBr_3\langle{O \atop O}$, selbst völlig inaktiv gegen dieselben; auch wird das Letztere nicht durch Brom in Pentabromresorcin verwandelt.

Es wäre wahrscheinlich, dass das Tribromresochinon, wenn es die durch die Formel $C_6HBr_3\langle{O \atop O}$ ausgedrückte Formel besitzt, durch die Einwirkung oxydirender Agentien erhalten werden könnte. Es wurde desshalb Trichlororcin, welches in mancher Beziehung die passendste Verbindung ist, in alkalischer Lösung mit Kaliumferrocyanid behandelt; doch stand das erhaltene Resultat nicht im Einklang mit der obigen Voraussetzung. Vermischt man die Lösungen beider mit einander, so nehmen sie eine tiefe Purpurfarbe an und nach hinreichender Concentration oder nach Hinzufügung von Natriumchlorid scheiden sich lange Nadeln von tiefer Purpurfarbe aus, welche aus dem Kalium- oder Natriumderivat eines neuen Körpers bestehen. Derselbe besitzt alle Eigenschaften eines Chinons, vermag auch Salzsäure zu addiren. Das Chinon selbst scheidet sich aus seinen wässerigen Lösungen in Gestalt tief gelber Schuppen mit einem brillanten Reflex aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, und nur wenig in Schwefelkohlenstoff, aus welchem es indessen am besten umzukrystallisiren ist. Es schmilzt bei 157° und scheidet sich aus heissem Benzin, worin es leicht löslich ist, beim Abkühlen in orangerothen Prismen aus; der Luft ausgesetzt, bleibt es nach Verdunstung des Benzols als ein schön gelbes Pulver zurück. Die Analysen gaben ihm die Formel $C_7H_4Cl_2O_3$.

Dieser gelbe Körper wird durch Erhitzen mit reducirenden Agentien, z. B. mit schwefliger Säure in das entsprechende Hydrochinon, $C_7H_6Cl_2O_3$, verwandelt, welches aus Benzin in farblosen Prismen krystallisirt. Das Chinhydron, durch Vereinigung des Chinons mit dem Hydrochinon erhalten, ist eine krystallinische Substanz von tief purpurbrauner Farbe. Das Chinon giebt auch bei Behandlung

mit Brom in Gegenwart von Wasser eine krystallinische Substanz, die wir indessen noch nicht näher untersucht haben.

Ein dem oben beschriebenen analog zusammengesetztes Resorcin haben wir auch aus Trichlorresorcin erhalten, doch ist hierbei das Resultat nicht im Entferntesten ebenso zufriedenstellend, da ein grosser Theil des Trichlorresorcins in andere Produkte verwandelt wird. Es bildet gelbe Krystalle, welche ungefähr bei 60° schmelzen.

Die entsprechenden Bromderivate haben wir ebenso aus Tribromorcin und Tribromresorcin erhalten.

Die Erwägung der Bildungsweise dieser Verbindungen wirft ein helles Licht auf die wahrscheinliche Constitution des Orcins. Der überzeugend erwiesene Chinoncharakter des Derivates $C_7H_4Cl_2O_3$ zeigt die Gegenwart der Gruppe „(O···O)“ in der Parastellung an, wie im Benzochinon selbst, während die Hydroxylgruppe die Metastellung zu einem der Sauerstoffatome einnehmen wird. Figur I veranschaulicht das Trichlororcin und Figur II das daraus dargestellte Hydroxylchinon:

Fig. I. Trichlororcin.

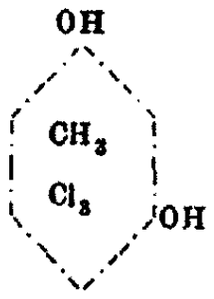
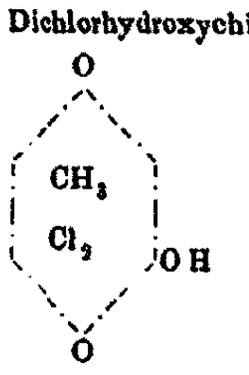


Fig. II. Dichlorhydroxychinon.



Die hierbei stattfindende Reaktion mag nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6Cl_3CH_2(OH)_2 + O_2 = C_6Cl_2CH_3OH\overset{II}{(O_2)} + H_2O,$$

wobei ein Chloratom durch eine Hydroxlgruppe ersetzt wird und die Wasserstoffatome dieser und einer anderen Hydroxylgruppe, welche zu ihm die Parastellung einnimmt, zu gleicher Zeit durch die Oxydation entfernt werden.

Wenn wir daran erinnern, dass bei der Entfernung eines, oder mehrerer Wasserstoffatome durch eine Halogen- oder Nitrogruppe im Phenol diese Wasserstoffatome die Ortho- oder Parastellung zur Hydroxylgruppe einnehmen, so kann man vermuthen, dass keins der Chloratome im Trichlororcin die Metastellung zu irgend einer der Hydroxylgruppen besitzt, in welchem Falle die folgende Figur III zu wählen ist; dies wird durch die Thatsache bestätigt, dass, trotzdem im Resorcin vier Wasserstoffatome direkt mit den Kohlenstoffatomen zusammenhängen, doch nur drei durch die Einwirkung der Halogene eliminirt werden, während das eine unangegriffene aller Wahrscheinlichkeit nach die Metastellung zu den Hydroxylgruppen einnimmt (Figur IV);

Fig. III. Trichlororcin.

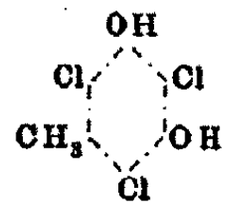
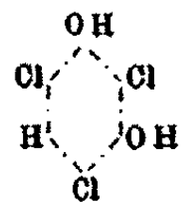


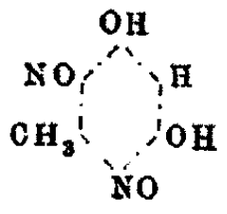
Fig. IV. Trichloresorcin.



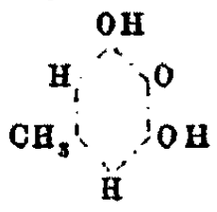
Ein weiteres Zeugniss zu Gunsten dieser Ansicht liegt darin, dass Phenol ein Mononitrosoderivat durch direkte Substitution giebt, worin die Hydroxyl- zur Nitrosogruppe die Parastellung einnimmt, während Orcin ein Dinitrosoderivat bildet, worin analog sich die Nitrosogruppen in derselben relativen Stellung zu den Hydroxylgruppen befinden sollten (Figur V).

Die Bildung von Trinitroresorcin und Trinitroorcin und das Verhalten von β-Orcin, welches nur ein Mononitrosoderivat bildet, wie wir neuerdings beschrieben haben, alles dient dazu, zu zeigen, dass im Orcin die Methylgruppe zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung einnimmt und folglich das Orcin die durch die Figur VI veranschaulichte Constitutionsform besitzt:

Figur V. Dinitrosoorcin.



Figur VI. Orcin.



Obgleich die Herrn Liebermann und Dittler (loc. cit.) fanden, dass Pentabromresorcin und Pentabromorcin ein Molekül Brom beim Erhitzen verlieren unter Bildung der Körper $C_6HBr_2O_2$ und $C_6CH_3Br_3O_2$, so gelang es ihnen andererseits nicht die entsprechenden Chlorderivate darzustellen; beide Pentachlorverbindungen verflüchtigen sich unverändert. Es wäre nun möglich, dass die Trichlordibromverbindungen von der Constitution $C_6HCl_3(OBr)_2$ und $C_6CH_3Cl_3(OBr)_2$ sich anders verhalten, Substanzen, die wir dargestellt haben durch die Einwirkung von Brom auf Trichlorresorcin und Trichlororcin in Gegenwart von Wasser: es sind beides krystallisirte, farblose Körper, welche auf Brom beim Erhitzen reagiren und krystallisirte Produkte ergeben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die dem Tribromresochinon entsprechenden Chlorderivate sind. Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit die Natur und Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen zu erforschen.

326. Alb. Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

VI. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Folgende Gährversuche wurden mit Propionsäure und normaler Valeriansäure aus milchsaurem Kalk angestellt:

1) Angewandt 100g milchsaurer Kalk. Gährungsprodukte: Spur Alkohol. Die Hauptfraktion der flüchtigen Säure siedete bei 138 bis 143° C. (Propionsäure siedet bei 141°); der daraus bereitete Aethyläther bei 98—100° (Propionsaurer Aethyläther siedet bei 99°). Nichtflüchtige Säure: 0.98 g Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 182—183°.

Die bei diesem Gährversuch gebildete Menge von kohlensaurem Kalk war minimal. Von den in 100 g milchsaurem Kalk enthaltenen 13.0 g Calcium waren nach der Gährung 12.6 g an flüchtige Säure gebunden.[1]) Dies stimmt sehr gut zu der wahrscheinlichen Gleichung der Propionsäuregährung:

$$3\,C_3H_6O_3 = 2C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Nach dieser Gleichung entstehen aus 3 Molekülen Milchsäure 3 Moleküle flüchtiger Säure; es wird kein kohlensaurer Kalk gebildet; sämmtliches Calcium wird an flüchtige Säure gebunden.

2) Angewandt 100 g milchsaurer Kalk und ein anderes Aussaatmaterial. Gährungsprodukte: Spur Alkohol. Die flüchtige Säure zerfiel bei der fraktionirten Destillation in zwei Hauptfraktionen, eine von 138—143° und die zweite von 178—186° siedend; die erstere gab einen Aethyläther vom Siedepunkt 98—100°; die zweite einen Aethyläther vom Siedepunkt 142—146°. Die aus letzterem Aether wieder abgeschiedene Säure, resp. deren Kalisalz wurde fraktionirt mit Silberlösung gefällt; die fünf Salze gaben folgende Silbergehalte:

1) 51.3 pCt. 3) 51.6 pCt. 5) 51.7 pCt.
2) 51.6 - 4) 51.6 -

Valeriansäure verlangt 51.7 pCt. Normale Valeriansäure siedet bei 183—185°; der Aethyläther siedet bei 144—145°. Die Säure ist somit normale Valeriansäure. Nichtflüchtige Säure: keine.

Die Menge des bei diesem Gährversuch gebildeten, kohlensauren Kalks war beträchtlich grösser als im Versuch 1. Von dem in 100 g milchsaurem Kalk enthaltenen 13.0 g Calcium waren nach der Gährung nur 9.5 g, also rund 7.5 pCt. an flüchtige Säure gebunden.

Anschliessend an diesen Versuch wurden mit dem nämlichen Aussaatmaterial 3 k milchsaurer Kalk und gleichzeitig ½ k milchsaurer Kalk mit Aussaat des Pasteur'schen Buttersäurefermentes vergähren gelassen. Die Versuchsbedingungen waren in beiden Fällen

[1]) Bestimmt durch Titriren der abdestillirten flüchtigen Säure.

genau dieselben, nur die gährungserregenden Spaltpilze waren specifisch verschieden. Die Spaltpilze einerseits der Propionsäure-Valeriansäuregährung und andererseits der Buttersäuregährung wurden während des Verlaufs der Gährung gleichzeitig neben einander mikroskopisch untersucht.[1])

Es wurde ferner das Verhältniss von kohlensaurem Kalk zu fettsaurem Kalk in beiden Fällen bestimmt. Ich beschreibe zunächst die Buttersäuregährung:

3) Angewandt ½ k milchsaurer Kalk. Gährungserreger: Pasteur's Buttersäureferment. Gährungsprodukte: 3.76 g Alkohol; derselbe gab bei der fraktionirten Destillation eine Fraktion von 78—90° und eine fast ebenso grosse von 110—118°, bestand somit wahrscheinlich aus Aethylalkohol und normalem Butylalkohol. Die Bildung von Aethylalkohol ist ziemlich auffallend; ich hatte erwartet, der Alkohol würde einheitlich sein und nur aus Butylalkohol bestehen.

Die flüchtige Säure siedete fast vollständig bei 160—164° (Buttersäure siedet bei 163°). Nichtflüchtige Säure: 7 g unzersetzt gebliebene Milchsäure; auch nach längerem Stehen setzte sich daraus keine Bernsteinsäure ab.

Von den in ½ k milchsaurem Kalk enthaltenen 65 g Calcium waren nach der Gährung 28.5 g an Kohlensäure[2]) und 34.1 g an flüchtige Säure gebunden (und 1.6 g an die unzersetzt gebliebene Milchsäure).

Wenn die Buttersäuregährung genau nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2$$

verliefe, so würde aus 2 Molekülen Milchsäure 1 Molefül flüchtige Säure entstehen und es müsste genau die Hälfte des Calciums an Kohlensäure, die andere Hälfte an flüchtige Säure gebunden werden.

4) Angewandt 3 k milchsaurer Kalk. Aussaat die nämliche, wie bei Versuch 2. Gährungsprodukte: 3.31 g Alkohol, wahrscheinlich aus Aethylalkohol (80—85°) und ein wenig eines höheren Alkohols bestehend.

Aus der flüchtigen Säure wurden durch oft wiederholte, fraktionirte Destillation, wobei ich mich des vortrefflichen Le Bel-Henninger'schen Apparates bediente, 126 g von 140—142° siedender Propionsäure und 101 g von 183—185° siedender normaler Valeriansäure isolirt. Dies ist nicht die ganze Ausbeute; ein Theil der Säuren war durch einen Unfall verloren gegangen.

---

[1]) Die Untersuchung der verschiedenen Spaltpilzspecies, die milchsauren Kalk in Gährung zu versetzen vermögen, ist noch nicht abgeschlossen; ich werde darüber später berichten.

[2]) Die Menge des kohlensauren Kalkes (incl. des aus gelöstem Bicarbonat beim Kochen sich abscheidenden) wurde durch Titriren bestimmt.

Nichtflüchtige Säure: circa 10 g unzersetzt gebliebener Milchsäure; auch nach längerem Stehen setzte sich daraus keine Bernsteinsäure ab.

Von den in 3 k milchsauren Kalks enthaltenen 389.6 g Calcium waren nach der Gährung 94.6 g an Kohlensäure und 282.4 g an flüchtige Säure gebunden; es war also von dem Calcium rund 25 pCt. an Kohlensäure und 75 pCt. an flüchtige Säure gebunden.

Ob bei der Propionsäuregährung variable Mengen von normaler Valeriansäure sich bilden, oder ob es eine besondere Valeriansäuregährung des milchsauren Kalkes giebt, in welchem Falle also bei diesen Versuchen beide Gährungen neben einander verliefen, muss durch weitere Versuche ermittelt werden; die zweite Annahme hat einige Wahrscheinlichkeit für sich.

Normaler Butylalkohol.

Um zu sehen, welche Störungen bei der Darstellung von normalem Butylalkohol aus Glycerin auftreten können, liess ich 6120 g Glycerin in 63 Einzelversuchen vergähren. Ich erhielt 675 g entwässerten Roh-Alkohols, also 11 pCt. vom angewandten Glycerin; und aus dem Roh-Alkohol 440 g bei 116—117.75° siedenden, normalen Butylalkohols [1]), also 7.2 pCt. vom Glycerin. Das Verhältniss von Aethylalkohol zu normalem Butylalkohol schwankte in den einzelnen Versuchen beträchtlich und war abhängig von den in den Gährflüssigkeiten dominirenden Spaltpilzspecies. Aus der mikroskopischen Untersuchung der Spaltpilze während der Gährung konnte ich im Voraus auf eine mehr oder minder günstige Ausbeute an normalem Butylalkohol schliessen; was bei der späteren Untersuchung der Alkohole in jedem einzelnen Falle zutraf.

Normaler Propylalkohol aus Glycerin [2]).

Die oben erwähnten 675 g Roh-Alkohols gaben ausser Butylalkohol fast nur Aethylalkohol vom Siedepunkt 78—79°. Die Fraktionen von 79° bis 116° wurden nach wiederholtem Trocknen und Fraktioniren minimal, mit Ausnahme der Fraktion 95—100°; dieselbe betrug 3.4 g, die nächst höhere Fraktion 100—105° betrug nicht ganz 0.5 g, ebenso die nächst niedrigere 90—95°.

Die Fraktion 95—100° wurde oxydirt, die abdestillirte Säure an Baryt gebunden und krystallisiren gelassen. Die Krystallform der grossen, gut ausgebildeten Krystalle wurde von Hrn. P. Groth für identisch befunden mit der Form des in den früheren Mittheilungen öfter erwähnten Doppelsalzes von propionsaurem und essigsaurem Baryum,

$$4\,[(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O] + C_2H_3O_2Ba + H_2O.$$

---

[1]) Ein höherer Alkohol als Butylalkohol entstand nicht; die letzten paar Tropfen gingen bei 118° über.

[2]) Vergl. diese Berichte XIII, 36.

Eine Wasser- und Baryumbestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.8 pCt.	6.1 pCt.
Ba	49.35 -	49.4 - .

Bei der Oxydation des Alkohols war eine kleine Menge eines Aldehyds entstanden; derselbe wurde für sich oxydirt und die Säure in das Barytsalz übergeführt; die Menge betrug 0.42 g. Die Krystallform fand Hr. P. Groth identisch mit der rhombischen Form des reinen, propionsauren Baryums. Die Fraktion 95—100° bestand somit aus normalem Propylalkohol und ein wenig Aethylalkohol.

Glycerinsaurer Kalk.

Angewandt 50 g glycerinsaurer Kalk. Der gährungserregende Spaltpilz war morphologisch stark verschieden von den Spaltpilzen, die bei den früher beschriebenen Gährungen von glycerinsaurem Kalk[1]) auftraten. Der Spaltpilz ist ein mittelgrosser Bacillus; es waren ihm keine anderen Spaltpilze beigemengt.

Gährungsprodukt: 0.81 g Alkohol. Derselbe begann bei 66° zu sieden, die letzten Tropfen gingen bei 78° über; der Alkohol roch unverkennbar nach Methylalkohol. Flüchtige Säure: 10.1 g Kalksalz. Die Säure bestand fast ganz aus Ameisensäure (das Silbersalz wurde beim Kochen zerstört) und ein wenig Essigsäure (das stark geschwärzte Silbersalz gab 65.6 pCt. Ag, ber. 64.7). Nichtflüchtige Säure: keine.

---

327. Albert Fitz: Ueber Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

1. Von propionsauren Salzen waren bis jetzt nur zwei bekannt, die in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten sind, nämlich das Baryum- und das Kupfersalz. Ich füge denselben fünf neue, in schönen, grossen, klaren, glänzenden Krystallen krystallisirende Doppelsalze bei. Sämmtliche Versuche wurden in einem Thermostaten bei der constanten Temperatur von 35—37° gemacht.

1) $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 + (C_3H_5O_2)_2\,Ba$
2) $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 + (C_3H_5O_2)_2\,Str$
3) $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 + C_3H_5O_2Pb$ [2]).

---

[1]) Diese Berichte XIII, 474. Die Gährungsprodukte bestanden wesentlich aus Aethylalkohol und Essigsäure.

[2]) Die Componenten, mit Ausnahme des Baryumsalzes, sind für sich nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar; als Doppelsalze dagegen zeigen sie ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Die drei Doppelsalze sind in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte. Das Calcium-Baryumdoppelsalz ist schwerer löslich als die Componenten; vermischt man gesättigte Lösungen von propionsaurem Calcium und propionsaurem Baryum, so fällt das Doppelsalz in kleinen Krystallen aus; wendet man heisse Lösungen an, so ist die Ausscheidung noch viel beträchtlicher.

Calcium-Baryumdoppelsalz [1]): Verliert bei 140° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.54 pCt.	20.9 pCt.
Ca [2])	11.8 -	12.2 - .

Die Krystalle sind optisch isotrop. Krystallform: reguläre Oktaëder (P. Groth).

Calcium-Strontiumdoppelsalz: Verliert bei 150° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Str	14.9 pCt.	14.4 pCt.
Ca	12.9 -	13.2 - .

Die Krystalle haben das Aussehen von regulären Oktaëdern mit der Abstumpfung von 4 Ecken. Die Messung und optische Untersuchung zeigte jedoch, dass dieselben, trotz ihrer Aehnlichkeit mit den vorigen, tetragonale Pyramiden vom Axenverhältniss 1 : 1 : 0.9759, combinirt mit dem Prisma 2. Ordnung sind (Sansoni).

Calcium-Bleidoppelsalz: Verliert bei 140° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Pb	28.0 pCt.	28.5 pCt.
Ca	10.9 pCt.	11.0 - .

Isomorph mit dem Calcium-Strontiumsalz und ebenso ausgebildet. Axenverhältniss 1 : 1 : 0.9748 (Sansoni).

Die auffallende Thatsache, dass diese drei analog zusammengesetzten Salze in zwar sehr ähnlichen, aber verschiedenen Systemen angehörigen Formen krystallisiren, macht es wahrscheinlich, dass dieselben dimorph sind und dass das Baryumdoppelsalz in der beständigen Modification regulär, das Strontium- und das Bleidoppelsalz dagegen in der beständigen Modification tetragonal krystallisiren.

4) $(C_3H_5O_2)_2Mg + (C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$ [3])

5) $(C_3H_5O_2)_2Mg + (C_3H_5O_2)_2Pb + H_2O$ [4])

---

[1]) Nimmt man bei der Darstellung des Doppelsalzes einen Ueberschuss von propionsaurem Baryum, so krystallisirt zuerst das Doppelsalz aus, zuletzt das überschüssige, propionsaure Baryum.

[2]) Methode der Analyse: das Salz wurde geglüht, in Nitrate verwandelt und diese mit absolutem Alkohol getrennt.

[3]) Das Magnesiumsalz für sich ist nicht in Krystallen zu erhalten.

[4]) Das entsprechende Strontiumdoppelsalz ist nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar.

Magnesium-Baryumdoppelsalz [1]). Der Wassergehalt kann durch Gewichtsabnahmebestimmung nicht ermittelt werden, da ausser Wasser auch Säure fortgeht.

	Gefunden	Berechnet
Ba	28.8	29.1 pCt.
Mg	4.4	5.1 - .

Die Krystalle sind optisch isotrop; einzelne sind schwach doppelbrechend in Folge von inneren Spannungen, ähnlich wie bei Kali-Alaun. Krystallform: regulär mit tetraëdrischer Hemiëdrie; Combination: Hexaëder, Dodecaëder, Pyramidentetraëder K (112) $\frac{202}{2}$ und Tetraëder K (111) $\frac{0}{2}$ (Sansoni).

Magnesium-Bleidoppelsalz:

	Gefunden	Berechnet
Pb	38.6	38.3 pCt.
Mg	3.7	4.4 - .

Die Krystalle verhalten sich optisch, wie das vorhergehende Salz. Krystallform: regulär (Hemiëdrie fraglich) Hexaëder mit Dodecaëder. Flächen von (112) und (111) waren hier nicht zu beobachten (Sansoni).

2. Die normale Buttersäure bildet ebenfalls, wie die Propionsäure, ein Calcium-Baryumdoppelsalz [2]):

$$[(C_4 H_7 O_2)_2 Ca]_2 + (C_4 H_7 O_2)_2 Ba.$$

Verliert bei 140° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Ba [3])	18.9 pCt.	18.5 pCt.

Die Krystalle sind optisch isotrop. Krystallform: reguläre Oktaëder (P. Groth).

Es ist bemerkenswerth, dass nur die Propionsäure und die normale Buttersäure ein Calcium-Baryumdoppelsalz bilden und beide die gleiche Krystallform besitzen; alle übrigen Fettsäuren, die mir zugänglich waren, Essigsäure, Isobuttersäure, normale Valeriansäure, gewöhnliche Valeriansäure, normale Capronsäure, Isocapronsäure bilden keine entsprechenden Doppelsalze. Ameisensaures Calcium und Baryum krystallisiren in isomorphen Mischungen zusammen, ein Doppelsalz scheinen sie nicht zu bilden.

---

[1]) Nimmt man bei der Darstellung des Doppelsalzes einen Ueberschuss von propionsaurem Baryum, so krystallisirt zuerst das überschüssige, propionsaure Baryum aus, zuletzt das Doppelsalz.

[2]) Vgl. eine Notiz in Gmelin's Handbuch, org. Chem. II, 248. Die Componenten sind, wie bekannt, nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar; das Doppelsalz dagegen krystallisirt sehr gut.

[3]) Calcium wurde nicht bestimmt.

Versuche, von der normalen Buttersäure auch ein Calcium-Strontium, Magnesium-Baryum, Magnesium-Strontium und Magnesium-Bleidoppelsalz zu erhalten, gaben negative Resultate, wohl aber wurde ein Calcium-Bleidoppelsalz in klaren, glänzenden Krystallen erhalten [1]). Die Krystalle sind regulär: Hexaëder mit Dodekaëder und Oktaëder (Sansoni).

3. Von den Versuchen mit negativen Resultaten dürften folgende Erwähnung verdienen: Essigsaures Baryum bildet, wie bekannt, mit salpetersaurem Baryum ein Doppelsalz. Propionsäure bildet kein entsprechendes Doppelsalz; die Salze krystallisiren jedes für sich aus; ebenso bildet propionsaures Baryum mit Chlorbaryum kein Doppelsalz.

Essigsaures Calcium und Chlorcalcium bilden ein Doppelsalz; die Propiansäure bildet kein entsprechendes Doppelsalz.

Ameisensaures Baryum bildet mit ameisensaurem Kupfer, Zink und Cadmium Doppelsalze, die Propionsäure bildet keine entsprechenden Doppelsalze.

Doppelsalze mit zwei verschiedenen Fettsäuren.

Ich erhielt früher ein Doppelsalz von propionsaurem und essigsaurem Baryum von der Zusammensetzung $[(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O]_4 + C_2H_3O_2Ba + H_2O$ [2]). Eine Anzahl von Versuchen, noch andere Doppelsalze mit zwei verschiedenen Fettsäuren zu erhalten, gaben negative Resultate, mit Ausnahme von zweien.

In der Literatur findet sich eine kurze Angabe über ein Doppelsalz von ameisensaurem und essigsaurem Natrium [3]). In der That erhielt ich aus vermischten Lösungen beider Salze (gleiche Molekülverhältnisse) Krystalle, deren Form keinerlei Beziehung zu den Krystallformen der Componenten hat.

$$C_2H_3O_2Na + CHO_2Na + 2H_2O.$$

H_2O-verlust bei 150°	Na-gehalt des getrockneten Salzes
gef. 20.5 pCt. [4])	gef. 30.8 pCt.
ber. 19.4 pCt.	ber. 30.7 pCt..

[1]) Das Calcium-Bleidoppelsalz ist schwierig in klaren Krystallen erhaltbar. Das Material reicht zur Zeit nicht aus, um die Zusammensetzung mit Schärfe anzugeben; doch habe ich festgestellt, dass es nicht analog dem Calcium-Baryumsalz zusammengesetzt ist; es enthält Krystallwasser und das Molekülverhältniss ist zweifellos ein anderes.

[2]) In Bezug auf dieses Doppelsalz dürfte folgender Versuch nachträglich Erwähnung verdienen: Nimmt man gleiche Molekülverhältnisse, so krystallisirt zuerst das Doppelsalz aus und zuletzt das überschüssige essigsaure Baryum.

[3]) Vgl. neues Handwörterbuch III, 160.

[4]) Mit Berücksichtigung des Umstandes, dass das Salz zerfliesslich ist, dürfte die Wasserbestimmung befriedigend genau sein.

Krystallsystem: monosymmetrisch a : b : c = 2.101 : 1 : 0.617, β = 86° 21′ (Schwebel). Ausserdem erhielt ich ein Doppelsalz von isobuttersaurem und essigsaurem Baryum:

$$(C_4H_7O_2)_2Ba + (C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O.$$

H_2O-verlust bei 150°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes
gef. 2.9	gef. 48.1
ber. 3.1	ber. 48.4.

Die Krystallform ist derjenigen des Doppelsalzes von propionsaurem und essigsaurem Baryum ausserordentlich ähnlich, obwohl die Zusammensetzung nicht analog ist.

Es wurden auch die Componenten krystallographisch und chemisch untersucht:

Isobuttersaures Baryum, $(C_4H_7O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$.

H_2O-verlust bei 150°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes [1])
gef. 2.7 pCt.	gef. 44.23 pCt.
ber. 2.8 -	ber. 44.05 -

Krystallsystem: monosymmetrisch a : b : c = 2.2871 : 1 : 3.8542, β = 52° 51′ (Sansoni).

Essigsaures Baryum $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$.

H_2O-verlust bei 140°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes
gef. 6.4 pCt.	gef. 53.6 pCt.
ber. 6.6 -	ber. 53.7 -

Krystallsystem: asymmetrisch a : b : c = 0.9394 : 1 : 0.6522, α = 74° 46′, β = 107° 31′, γ = 109° 40′ (Shadwell).

Die ausführliche Abhandlung mit den krystallographischen Details erscheint in Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

Strassburg, Privatlaboratorium.

328. J. M. Crafts: Einige Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Soeben publicirte Hr. V. Meyer [2]) eine neue Serie von Dampfdichtebestimmungen des Jods, in welchen er einer Vergleichung Rechnung trägt, die zwischen seiner Art und Weise des Operirens und derjenigen gemacht worden war, der sich Fr. Meier und ich bedient hatten. Wir haben zwei Reihen von Resultaten erhalten, von denen die

[1]) Markownikoff hielt das Salz für wasserfrei; er erhielt jedoch 0.75 und 0.57 pCt. zu wenig Ba (Ann. Chem. Pharm. 188, 870).

[2]) Diese Berichte XIII, 1010 und 1108.

eine unexakt beim Arbeiten mit offenen Gefässen und die andere, die wir als genau betrachten, mit einem Apparat erhalten wurden, der schon von Anfang des Experimentes an geschlossen war. Wir haben die Fehlerquellen in der ersten Reihe unserer eigenen Bestimmungen genau kritisirt und vermuthet, dass Herr Meyer die gleichen Fehler hätte begangen haben können, wodurch der Mangel an Uebereinstimmung zwischen den schon publicirten Resultaten und unserer letzten Reihe theilweise hätte erklärt werden können. Es war auch die Frage von der Temperaturbestimmung. Ueber diesen letzteren Punkt sind wir jetzt in Uebereinstimmung, so dass die letzten Bestimmungen Hrn. Meyer's genau vergleichbar erscheinen mit den unseren, und stimmen unsere Resultate bei den niedersten und höchsten Temperaturen auch überein; nur bei etwa 1000° findet Hr. Meyer die Dampfdichte des Jods gleich 5.76 bis 6.16, wie in seinen früheren Bestimmungen. Wir nehmen die Dampfdichte für diese Temperatur zu 7 an. Jedenfalls muss die Erklärung dieser Differenzen in den Verschiedenheiten des Experimentirens gesucht werden, allein die Thatsachen scheinen mir nichts zu bieten, das genügend wäre, und muss ich warten in der Hoffnung, dass weitere Experimente die Frage aufklären werden; und wenn ich schon heute die Sache in die Hand nehme, so ist dies einzig um zu versuchen, die Bedingungen, die zu deren Studium die günstigsten sein könnten, festzustellen.

Gerne erkläre ich mich einverstanden mit Hrn. Meyer, wenn er in den Experimenten den zwei Fehlern, die von der capillaren Anziehung in einer engen Röhre unter speciellen von ihm definirten Verhältnissen herrühren können, wenig Wichtigkeit zuschreibt; allein es scheint mir, dass sie doch nicht ganz bei Seite gelassen werden können und die algebraische Entwickelung seiner Formel [1]) ist nicht in Theorie eine Antwort auf unsere Kritik, die gegründet ist auf eine Aenderung des Druckes in Folge des capillaren Widerstandes, eine Aenderung, welche während eines Experimentes entsteht und welche in Folge dessen zwei verschiedene Werthe liefert, die aus der Gleichung Hrn. Meyer's nicht eliminirt werden konnten.

Das Experiment des Umfüllens einer Menge Luft in einen nach Hrn. Meyer's Angaben gebauten Apparat [2]) dient gerade dazu diesen Punkt zu verdeutlichen und liefert ein sehr annäherndes Maass des Fehlers, der hätte begangen werden können, wenn wir dieses System in unseren Versuchen angenommen hätten, d. h. ein Fehler von 0.35 bis 0.5 ccm. In dem von Fr. Meier und mir gebrauchten Apparat hatte der Cylinder, der uns die besten Resultate geliefert hatte,

[1]) Diese Berichte XIII, 1106.

[2]) Man wird später sehen, dass die Grösse des Pfropfens sehr verschieden ist; es handelt sich hier einzig um die Art die Gase aufzufangen, indem man sie durch eine unter Wasser tauchende capillare Röhre gehen lässt.

einen räumlichen Inhalt von 150 ccm und einen Stiel mit 3 bis 4 mm innerem Durchmesser. Der Pfropf verdrängte blos 0.02 bis 0.03 ccm Luft, was auf ein Volumen von 150 ccm den Druck nur unschätzbar wenig erhöhte. Der Anfangsdruck überschreitet somit in unserem Apparate denjenigen der Atmosphäre nur wenig; man lässt eine gewogene Menge Substanz verdampfen, die so viel Luft austreiben soll, als dem durch ihre Dämpfe unter der Anfangspression eingenommenen Raume entspricht.

Wenn man einen Wasserwiderstand, der, wie gezeigt wurde, einer Säule von 8 bis 10 cm Höhe entspricht, einschiebt, so wird ein unbekannter Theil Wirkung gebraucht, um diesen Widerstand zu überwinden, indem dabei der Druck auf die Luft und die Dämpfe erhöht wird und die Menge der austretenden Luft erlaubt nicht die Dampfdichte zu berechnen. Es ist klar, dass der Verlust abhängig ist von den relativen Volumen des Cylinders und des austretenden Gases — und ebenso vermindert die Ausdehnung des Gases in einem zu hoher Temperatur erhitzten Cylinder den Fehler — allein in unsern Experimenten könnte er nie unbemerklich werden. Hr. Meyer bedient sich eines Apparates mit an dessen oberstem Theile erweitertem Stiele und eines grössern Pfropfens, so dass er beim Aufsetzen des letztern genug Luft vertreibt, um den capillaren Widerstand zu überwinden und einen Anfangsdruck herzustellen, der ungefähr dem Enddruck gleichkommt; allein man braucht nur die Bewegungen der Wassersäule in der capillaren Röhre zu betrachten, um einzusehen, dass der Druck nicht absolut constant bleibt und dass das Wasser nicht leicht genug verdrängt ist, um empfindliche Angaben über Temperaturschwankungen geben zu können. Hr. Meyer hat bewiesen, dass er den Fehler in seiner Art und Weise des Experimentirens auf eine sehr kleine Quantität eingeschränkt hat und man hat an seiner bewunderungswürdigen Methode den Vortheil grosser Einfachheit und sehr leichter Handhabung schon anerkannt; allein in den Kontrollversuchen, die uns beschäftigen, können die kleinsten Fehler von Bedeutung werden und auch scheint es mir, dass man im Apparat von Hrn. Meyer den wichtigen Vortheil verliert, das Volumen des Theiles des Apparates, der ausserhalb des Ofens ist, vermindern zu können, indem man sich eines T-förmigen Gasentbindungsrohres in Glas so klein wie möglich mit einem kleinen Pfropfen bedient.[1]) Es führt mich dies dazu die Mittel zu betrachten, die von verschiedenen Ge-

[1]) Der Gebrauch einer U förmigen Röhre zum Auffangen des Gases hat auch den Vortheil, jede Correktion für das durch den Pfropfen verdrängte Volumen Luft zu unterdrücken; man beschränkt sich darauf, das Niveau der Flüssigkeit beim Anfang und am Ende des Experimentes abzulesen.

lehrten vorgeschlagen wurden, um den Apparat vor dem Fallen der Substanz zu schliessen. Sie haben alle das Unangenehme, das nachtheilige Volumen des Apparates zu erhöhen und nachdem ich sie alle gebraucht habe, gebe ich den Vorzug — ausgenommen in speciellen Fällen wie z. B. beim Brom — der einfachen Vorrichtung, wie sie durch die Zeichnung in der frühern Mittheilung dargestellt ist. Wenn man andere anwendet, so ist man gezwungen länger zu warten, bis der Apparat wieder eine constante Temperatur angenommen hat. Man muss sich immer mit Kupferdraht befestigter Verbindungen aus schwarzem Kautschuk bedienen und sich überzeugen, das ein gut eingerichteter Apparat die Leere während langer Zeit hält. Man wird später zeigen, dass die Form der von mir zur Bestimmung der Dichten permanenter Gase und von Fr. Meier und mir für die Dichte des Jods vorgeschlagener Apparat sehr geeignet ist, die Dichten unter von dem Atmosphärendruck verschiedenen Pressionen zu studiren und ebenso den Gang der Verminderung des Volumens zu verfolgen, Erscheinungen, die mit dem Apparat von Hrn. Meyer nicht beobachtet werden können.

Die Besprechung des Werthes desjenigen Fehlers, der von der Luft herkommt, die im Moment, wo man die Substanz in den offenen Cylinder fallen lässt, eintritt, ist jetzt, wo Jedermann mit geschlossenem Apparat arbeitet, nur noch von wenig Wichtigkeit. Ich beschränke mich darauf zu sagen, dass meine Experimente gemacht wurden mit der Substanz, gewogen in Gefässen aus Glas, Platin, Thon oder emaillirtem Porzellan[1]), von verschiedener Länge und einem Durchmesser, der zwischen 1 und 6 mm schwankte, meist aber nur zur Hälfte oder zu zwei Drittel von der Substanz angefüllt, die einen geschlossen, andere offen; und doch habe ich immer einen Unterschied in den Resultaten bemerkt, je nachdem der Porzellancylinder vor dem Fallen der Substanz offen oder geschlossen war. Bei Anwendung eines geschlossenen Cylinders, der mit einer U-förmigen Röhre zum Auffangen des Gases in Verbindung steht, beobachtet man mit vollkommener Regelmässigkeit eine Aspiration, welche die Wassersäule im Moment, wo man das die Substanz haltende Gefässchen fallen lässt, zurücksteigen macht und unmittelbar nachher ist diese Bewegung von der entgegengesetzten gefolgt, welche dann die Vermehrung des Volumens in Folge der Verflüchtigung der Substanz angiebt.

Wie Hr. Meyer diese Versuche wiederholte, beobachtete er, je nachdem das Gefäss theilweise leer oder ganz mit Substanz gefüllt

---

[1]) Ich fand es sehr bequem, mich Gefässen aus glasirtem Porzellan von 8 mm äusserem und 1 mm innerem Durchmesser zu bedienen.

war, einen Unterschied, dessen Grund mir unbekannt, und was noch wichtiger ist, es ist ihm gelungen beim Arbeiten in geschlossenem, wie in offenem Cylinder, identische Resultate zu erhalten, was in unseren Experimenten nie möglich gewesen war. Aendert vielleicht die erweiterte Form am obern Theile des Apparates von Hrn. Meyer die Bedingungen, welche das Mitreissen von Luft bedingen? Erlaubt die grössere Länge dieses Theiles den Pfropfen aufzusetzen, bevor die Substanz in den heissen Theil des Apparates anlangt? [Wir haben vermuthet, dass der Eintritt von Luft hauptsächlich der Einführung einer kalten Masse in den erhitzten Cylinder zugeschrieben werden müsse.] Hat vielleicht eine geschicktere Hand den Pfropfen schneller aufgesetzt, als es uns möglich war? Es sind dies Fragen, die nicht verdienen discutirt zu werden, nachdem eine neue Art des Operirens ihnen alle praktische Bedeutung wegnimmt.

Da Hr. Mayer die Identität von Bedingungen, welche wir als möglich vermuthet hatten, zwischen seinen Experimenten und denjenigen, welche Fr. Meier und mir unexakte Resultate gegeben hatten, nicht annimmt, so habe ich keine Erklärung für diesen Mangel an Uebereinstimmung zu bieten und ich kann nur sagen, dass die Einzelnheiten, welche mir auffällig sind in der letzten Serie von Hrn. Meyer, welche sie von der unserigen unterscheiden, in der Reinigung des Jods und der Art und Weise des Erhitzens bestehen. In der früheren Mittheilung haben wir gesagt, dass Unreinigkeiten im Jod in diesen Experimenten nur eine sehr kleine Rolle spielen könnten und es bleiben also nur die Unterschiede in der Art des Erhitzens, um die Unterschiede der Resultate zu erklären. Ich hoffe, dass neue Experimente mir erlauben werden diese Frage besser zu discutiren, als es jetzt möglich wäre. Die Zeichnung in unserer früheren Mittheilung erklärt genügend unseren Apparat zum Erhitzen auf Temperaturen über 800 und 900°, in welchem der Porzellancylinder mit einer aus 2 Tiegeln gebildeten Muffel umhüllt ist. Ich glaube, dass diese Anordnung am meisten Garantie bietet für die gleichmässige Vertheilung der Hitze im Porzellancylinder und sie bietet auch den Vortheil die Oberfläche der Glasur in unversehrtem Zustande zu bewahren und die langweilige Operation des Anwärmens in einem besonderen Ofen zu umgehen. Der Gebrauch eines Bleibades hat ganz beträchtliche Vortheile; allein sobald die Temperatur 700° überschreitet, löst das an der Oberfläche vorhandene Bleioxyd das Eisenoxyd, sobald es sich bildet, auf und die Apparate sind sehr schnell zerfressen. Die grosse Dimension des von uns gebrauchten Ofens trägt ebenfalls zur guten Vertheilung der Wärme bei. Die Dimensionen, welche Hr. Meyer Muffel nennt, welche das Innere der 2 Wände des Ofens ist, hat 275 mm Höhe und 145 mm Breite und die gemessene Distanz der inneren Partie dieses Raumes bis zum Deckel ist 310 mm.

Um seine Resultate zu controliren, hat Hr. Meyer eine Reihe von Bestimmungen der Dampfdichte des Queckeilbers[1]) gemacht und er schliesst daraus auf die Genauigkeit seiner Methode, weil ihm das Quecksilber Zahlen giebt, welche mit einer sehr wahrscheinlichen Hypothese übereinstimmen, welche zum Voraus eine theoretische Dichte feststellt. Ein Gelehrter von grösster Autorität in solchen Sachen[2]) hat die Bestimmungen von Fr. Meier und mir einer ähnlichen Betrachtung unterzogen und findet sie übereinstimmend mit anderen bekannten Thatsachen, was gewiss zu ihrem Werthe beiträgt; allein die beste Controle scheint mir das Studium der Thatsachen und ich will so viel wie möglich alle Phänomene, welche die Hervorbringung dieser normalen Dichten begleiten, isoliren und sie getrennt studiren und ich hoffe gemeinsam mit Hrn. Meyer zu definitiven Schlüssen zu gelangen.

Genf, den 27. Juni.

---

329. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Theorie der Kohlenstoffverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Kein Gebiet der Chemie bietet ein so reichhaltiges und geeignetes Material für theoretische Forschungen, als dasjenige der Kohlenstoffverbindungen. Die geringe Anzahl von Elementen, welche in der Mehrzahl dieser Verbindungen reagiren, die grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die durch zahlreiche Uebergangsglieder mit einander verbunden sind, sowie auch der physikalische Zustand dieser Körper, indem die Mehrzahl derselben flüchtige oder gasförmige Körper bilden, sind Umstände, die in hohem Grade eine theoretische Untersuchung erleichtern. Geistreiche Hypothesen bilden die Grundlage der Chemie der Kohlenstoffverbindungen und sind die Resultate all-

---

[1]) Mit Ausnahme von einer Bestimmung von Bineau (6. 7) habe ich keine Dampfdichtebestimmung des Quecksilbers bei hohen Temperaturen durch eine unabhängige Methode gefunden und selbst wenn dieser Faktor hätte eingesetzt werden können, so würde er doch nicht nothwendigerweise dazu dienen die Dampfdichte eines Körpers, der fähig ist mit der Hitze sich zu dissociiren, zu controliren. Z. B. ein Fehler in der Temperaturbestimmung wäre bei unveränderlicher Dampfdichte ohne Wichtigkeit, während die Resultate falsch wären, wenn die Dichte mit der Temperatur variiren würde und wir wissen noch zu wenig über diesen Gegenstand, um ganz sicher zu sein, ob nicht andere ähnliche Ursachen mitwirken könnten, um die Vergleichung zu verfälschen.

[2]) Wir hatten im Sinne, wenn einmal die Curven der Dichten für Brom und Jod genau festgestellt wären, nach der wohlbekannten Formel von Hrn. Naumann den Gang der Erscheinung nach der von uns vorgeschlagenen Hypothese einer Zerlegung in $J + J$ zu berechnen; allein es freut uns sehr zu vernehmen, dass dieser ausgezeichnete Gelehrte sich selbst am Gegenstand interessirt hat.

seitiger Untersuchungen des letzten halben Jahrhunderts. Wenn auch diese Hypothesen wahrscheinlich nur in geringem Grade der Wahrheit entsprechen, bilden sie doch einen concisen Ausdruck für eine Mannigfaltigkeit von Phänomenen, indem sie eine scheinbare Erklärung derselben enthalten, und in der Art haben sie einen mächtigen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen ausgeübt.

Schon seit langer Zeit war es mein Wunsch, die Theorie der Kohlenstoffverbindungen einer dynamischen Untersuchung zu unterwerfen, aber theils fehlten die bezüglichen Werthbestimmungen, theils war es mir daran gelegen, zuvor meine planmässigen Untersuchungen über die anorganischen Verbindungen zu einem vorläufigen Abschlusse zu führen. Freilich existirten die bekannten Untersuchungen von Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme vieler organischer Körper; aber abgesehen von der ungleich grossen Genauigkeit der erhaltenen Resultate, waren dieselben weniger für eine gründliche Untersuchung der Theorie geeignet, indem sie nicht die für eine solche Untersuchung nöthigen, genauen Werthbestimmungen der am einfachsten zusammengesetzten Körper enthalten. Ich habe schon vor 11 Jahren, gelegentlich einer Kritik über den von Hrn. L. Hermann gemachten Versuch aus den genannten Resultaten Gesetzmässigkeiten in der Verbrennungswärme organischer Körper abzuleiten (diese Berichte II, 482), auf die Unzulänglichkeit der Favre und Silbermann'schen Resultate für eine solche Anwendung hingewiesen. Später sind wohl viele thermochemische Untersuchungen über organische Körper von verschiedenen Forschern ausgeführt werden; aber theils haben sie complicirte Processe zum Gegenstand, die für eine fundamentale Untersuchung von geringer Bedeutung sind, theils sind es vereinzelte Untersuchungen, zwischen welchen die Verbindungsglieder fehlen.

An einer planmässigen Untersuchung der dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen von unten aufwärts, d. h. von den einfachsten zu den mehr zusammengesetzten Verbindungen, fehlte es noch stets [1]); und doch bildet eine solche, mit Genauigkeit durchgeführte Untersuchung den einzigen, zuverlässigen Weg, um zu einem Ueberblick über die dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen zu gelangen.

---

[1]) Erst nach Vollendung der vorliegenden Abhandlung erhielt ich das letzterschienene Heft der Compt. rendus, in welchem Hr. Berthelot die Resultate seiner Untersuchung über Verbrennungswärme einiger Kohlenwasserstoffe mittheilt; ich habe deshalb auf die Resultate dieser Mittheilung keine Rücksicht nehmen können. Bezüglich der Verbrennungswärme des Methans und Kohlenoxyds sind unsere Messungen völlig übereinstimmend; beim Cyan findet eine Abweichung von kaum ½ pCt. statt, aber für die anderen Körper sind die Abweichungen theilweise sehr bedeutend.

Wie ich meine Untersuchung der Wärmephänomene der anorganischen Processe mit der Untersuchung der einfachsten Phänomene begonnen habe und, stets auf den Resultaten meiner eigenen Untersuchung fussend, nach und nach zu den mehr complicirten Processen hinaufgearbeitet habe, so beginnt auch meine Untersuchung der dynamischen Phänomene der Kohlenstoffverbindungen mit den einfachsten aller Processe, mit der Bildung der Kohlenwasserstoffe, der Kohlenoxyde und des Kohlenstickstoffs. Dann folgen die Untersuchungen über die Aether (Alkoholanhydride), die Ketone und die Amine, später über die Alkohole, die Säuren und die zusammengesetzten Aetherarten u. s. w.

Es liegt ausserhalb des Zweckes dieser Berichte die Einzelnheiten dieser umfangreichen Untersuchung aufzunehmen; die Arbeit werde ich anderswo in der von mir benutzten Form mit allen Einzelnheiten publiciren; hier möchte aber eine Angabe der von mir erreichten Zahlenwerthe und eine kurze Angabe, wie diese Werthe zur Prüfung der Theorie der Kohlenstoffverbindungen benutzt werden können, sowie auch die Resultate, zu welchen eine solche Prüfung führt, am Platze sein. Die experimentellen Resultate werde ich nach und nach mittheilen, wie es die Anwendung derselben fordert. —

A. Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe: Methan, Aethan, Propan, Aethylen, Propylen und Acetylen.

Meine Untersuchungen über Aethylen und Acetylen habe ich schon vor Jahren publicirt (Poggendorff's Annalen 148, 368); meine neuen Untersuchungen umfassen die drei Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 und das zweite Glied der Olefine, C_3H_6.

Die Verbrennungswärme wurde mittelst des von mir im Journal f. prakt. Chemie [2] 21, 452 beschriebenen und abgebildeten, ganz aus Platin gefertigten Calorimeters gemessen. Die Wassermenge war 1900 g, die Temperaturerhöhung 3 bis 4 Grad und das Gewicht der gebildeten Kohlensäure 1.5 bis 2 g in jedem Versuche; bezüglich der übrigen Einzelnheiten verweise ich auf die später erscheinenden Abhandlungen.

1) Methan. Neun Verbrennungsversuche, welche ich mit dem Methan durchgeführt habe, gaben die folgenden Werthe:

213330^c	213420^c	214680^c
212360^c	212840^c	212320^c
214420^c	213780^c	214620^c.

Der mittlere Werth dieser 9 Versuche ist:

$$(CH_4, O_4) = 213530^c.$$

Die Zahl ist um 3500° grösser, als der bis jetzt aus den Versuchen von Dulong, Andrews, Favre und Silbermann abgeleitete Werth 210000°, und diese Abweichung veranlasste mich zur Durchführung einer grösseren Anzahl von Versuchen, als ich es sonst für nothwendig gehalten hätte.

2) Aethan. Mit dem Aethan habe ich 3 Versuche durchgeführt; die Resultate der einzelnen Versuche waren:

372770° 371950° 375280°.

Die Abweichungen der einzelnen Resultate von dem mittleren Werth:

$$(C_2 H_6, O_7) = 373330°$$

betragen etwa $\frac{1}{2}$ pCt. und die grösste Abweichung zwischen den einzelnen Resultaten 0.9 pCt.; ein ähnliches Verhältniss, wie bei den Versuchen mit dem Methan beobachtet wird.

3) Propan. In sieben Versuchen erhielt ich für die Verbrennungswärme des Propans die folgenden Werthe:

536160°	533990°
531110°	533690°
536100°	532820°
	533500°.

Der mittlere Werth sämmtlicher sieben Versuche beträgt 533910°, derjenige der letzten vier Versuche, deren Resultate nur sehr wenig von einander abweichen, dagegen 533500°. Obgleich der Unterschied nur 410° oder kaum 1 Promille beträgt, halte ich doch den letzten Werth für den genauesten und setze

$$(C_3 H_8, O_{10}) = 533500°.$$

4. Aethylen. Die von mir schon vorher (Pogg. Ann. 148, 387) beschriebenen Versuche mit Aethylen geben folgende Specialwerthe:

332670° 337660° 334120°

und den mittleren Werth:

$$(C_2 H_4, O_6) = 334800°.$$

5. Propylen. Mit Propylen habe ich ebenfalls drei Verbrennungsversuche durchgeführt; die Resultate sind:

495600° 496900° 493200°

und es wird demnach der mittlere Werth:

$$(C_3 H_6, O_9) = 495200°.$$

6. Acetylen. Meine Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff befinden sich ebenfalls in Pogg. Ann. 148, 390; vier Versuche gaben folgende Werthe:

308500°	310110°
315120°	308560°.

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Resultaten sind etwas grösser als gewöhnlich, weil die Verbrennung mit grösserer Schwierigkeit verbunden ist; der mittlere Werth wird:

$$(C_2 H_2, O_5) = 310570^c.$$

Die Verbrennungswärme der von mir untersuchten, sechs Kohlenwasserstoffe ist in der folgenden Tafel enthalten:

Kohlenwasserstoff	Formel	Verbrennungswärme
Methan	$C H_4$	213530^c
Aethan	$C_2 H_6$	373330^c
Propan	$C_3 H_8$	533500^c
Aethylen	$C_2 H_4$	334800^c
Propylen	$C_3 H_6$	495200^c
Acetylen	$C_2 H_2$	310570^c

Der Unterschied in der Verbrennungswärme der homologen Kohlenwasserstoffe stellt sich folgendermassen heraus:

$$C_3 H_8 - C_2 H_6 = 160170^c$$
$$C_2 H_6 - CH_4 = 159800^c$$
$$C_3 H_6 - C_2 H_4 = 160400^c.$$

Schon Favre und Silbermann hatten aus ihren Versuchen den Satz abgeleitet, dass die Verbrennungswärme der Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen um eine constante Grösse für je CH_2 diffirirt. Meine Versuche bestätigen diesen Satz und zeigen, dass für die Kohlenwasserstoffe diese Differenz etwa 160000^c beträgt; ich komme unten auf dieses Phänomen zurück.

B. Gesetzmässigkeit in der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen. Vergasungswärme des Kohlenstoffs.

Die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen ist bekanntlich die Differenz zwischen der Verbrennungswärme der Bestandtheile und derjenigen der Verbindung; bezeichnet f. CH_4 die Verbrennungswärme des Methans, dann wird die Bildungswärme dieses Kohlenwasserstoffs:

$$(C, H_4) = (C, O_2) + 2(H_2, O) - f. CH_4.$$

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs variirt bekanntlich mit der Natur des Kohlenstoffs; für amorphe Kohle beträgt sie nach den Untersuchungen von Favre und Silbermann 96960^c, für Diamant ist sie geringer. Da die erstere Grösse wahrscheinlich genauer gemessen worden ist, als die letztere und ferner die absolute Grösse

der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs, wie wir es bald sehen werden, ohne Einfluss auf die allgemeinen Resultate ist, zu welchen wir unten gelangen werden, benutze ich als Verbrennungswärme des Kohlenstoffs nach Favre und Silbermann

$$(C, O_2) = 96960^c.$$

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist nach meinen früher publicirten Versuchen

$$(H_2, O) = 68360^c,$$

und mit Benutzung dieser Werthe sind die in der unten folgenden Tafel enthaltenen Werthe für die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe bei constantem Druck berechnet.

Bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen findet eine Contraktion statt, welche auf die Grösse der Bildungswärme influirt. Für jedes verschwindende Molekularvolumen wird die Wärmetönung bei 20° C. um 580° vermehrt; wenn demnach ein Kohlenwasserstoffmolekül n Moleküle Wasserstoff enthält, werden bei der Bildung desselben n—1 Molekularvolumina verschwinden, und dieser Contraktion entspricht dann (n — 1) 580°; wenn letzterer Werth von der Bildungswärme bei constantem Drucke abgezogen wird, resultirt die Bildungswärme bei constantem Volumen; die entsprechenden Werthe sind in der folgenden Tafel enthalten:

Kohlenwasserstoff	Molekül	Bildungswärme	
		bei constantem Drucke	bei constantem Volumen
Methan	$C\ H_4$	20150°	19570°
Aethan	$C_2 H_6$	25670°	24510°
Propan	$C_3 H_8$	30820°	29950°
Aethylen	$C_2 H_4$	— 4160°	— 4740°
Propylen	$C_3 H_6$	+ 760°	— 400°
Acetylen	$C_2 H_2$	— 48290°	— 48290°

Die letzte Spalte enthält demnach die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff ohne Contraktion. Vergleichen wir nun die Wärmetönung, welche bei der Verbindung von 2 Atomen Kohlenstoff mit steigender Wasserstoffmenge eintritt, dann erhalten wir folgende absoluten Werthe und entsprechenden Differenzen:

		Differenz
$C_2 + H_2$	— 48290°	43550°
$C_2 + H_4$	— 4740°	29250°
$C_2 + H_6$	+ 24510°	14630°.
$C_2 + H_8$	+ 39140°	

In den 3 ersten Fällen werden ein Molekül C_2H_2, C_2H_4 und C_3H_6, im letzten Falle dagegen zwei Moleküle CH_4 gebildet.

Die Zahlen der dritten Spalte sind zweifelsohne Multipla einer constanten Grösse, etwa 14600° und verhalten sich zu einander wie 3 : 2 : 1.

Die Zahlen der zweiten Spalte bezeichnen die Bildungswärme der gasförmigen Verbindungen C_2H_{2n}, und zwar enthält die Spalte die Werthe für n gleich 1, 2, 3 und 4. Setzen wir aber n = 0, dann würde der entsprechende Werth die Wärmetönung ausdrücken, welche bei der Bildung von 1 Molekül gasförmigen Kohlenstoffs, C_2, aus amorphem Kohlenstoff eintreten würde. Bezeichnen wir diesen Werth mit — a und die oben besprochene, constante Grösse, etwa 14600°, mit r, denn wird offenbar folgende Relation sich herausstellen, wenn die folgenden 5 gasförmigen Verbindungen aus 2 Atomen amorphen Kohlenstoffs gebildet werden:

Die zu bildende Verbindung	n	Wärmetönung	Differenz
C≡≡C	0	— a	4r
HC≡≡CH	1	— a + 4r	3r
H_2C=CH_2	2	— a + 7r	2r
H_3C–CH_3	3	— a + 9r	r
H_4C ¦ CH_4	4	— a + 10r	

Wenn man nun aus den oben für die 4 letzten Reaktionen gefundenen Werthen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinliche Grösse der beiden Constanten a und r berechnet, dann resultirt

$$a = 106630^c$$
$$r = 14573^c.$$

Die Vergasungswärme des Kohlenstoffs, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 2 Atome amorphen Kohlenstoff in den normalen gasförmigen Zustand zu versetzen und das Molekül C≡≡C zu bilden beträgt 106630°; es ist dieses die Bedeutung der Constante a.

Wir werden jetzt die Bedeutung der Constante r näher untersuchen. Die Vergasungswärme des Kohlenstoffs können wir als aus zwei Gliedern zusammengesetzt denken; erstens aus der Dissociationswärme zweier Atomen Kohlenstoff, d. h. aus derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 2 Atome amorphen Kohlenstoff in den gasförmigen Zustand zu versetzen und zwar als getrennte Atome; zweitens aus der Wärmetönung, welche erfolgt, wenn zwei

derartige Atome sich mit 4 Valenzen zu einem Molekül normalen gasförmigen Kohlenstoff verbinden. Bezeichnen wir die erste Grösse mit 2d, die letzte mit C≡≡C oder v_4, dann wird

$$-a = -2d + v_4 = -106630^c.$$

Wenn die getrennten Kohlenstoffatome sich mit Wasserstoff verbinden, dann findet erstens eine Spaltung des Wasserstoffmoleküls statt, wir werden die dieser Spaltung entsprechende Wärmetönung mit — hh bezeichnen; zweitens eine Vereinigung der getrennten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, wir werden die entsprechende Wärmetönung für jedes Atom Wasserstoff mit ch bezeichnen; drittens eine Bindung der Kohlenstoffatome mittelst der restirenden Valenzen; wir werden die drei-, zwei- und einfache Bindung mit v_3, v_2 und v_1 bezeichnen.

Die Bildung des Acetylens wird demnach, wenn es aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff gebildet wird, von folgender Wärmetönung begleitet sein:

$$HC{\equiv\equiv}CH = (C_2, H_2) = -2d + v_3 + 2ch - hh.$$

Unter der Voraussetzung, dass in den Kohlenwasserstoffen die Bindung der Wasserstoffatome stets mit der Wärmetönung ch geschieht, und wenn

$$2ch - hh = 2q$$

gesetzt wird, resultiren die folgenden Gleichungen:

Für	C≡≡C	$-a$	$= -2d + v_4$
-	HC≡≡CH	$-a + 4r$	$= -2d + v_3 + 2q$
-	$H_2C{=}CH_2$	$-a + 7r$	$= -2d + v_2 + 4q$
-	$H_3C{-}CH_3$	$-a + 9r$	$= -2d + v_1 + 6q$
-	$H_4C \mid CH_4$	$-a + 10r$	$= -2d \ldots\ldots + 8q$

und die Differenzen zweier nacheinander folgenden Gleichungen geben die folgenden einfachen Relationen:

$$v_4 - v_3 = 2q - 4r$$
$$v_3 - v_2 = 2q - 3r$$
$$v_2 - v_1 = 2q - 2r$$
$$v_1 = 2q - r.$$

Man sieht, dass wir uns jetzt der Bestimmung der Grösse der Valenzen nähern, da aber stets eine unbekannte Grösse mehr als Gleichungen zugegen sind, müssen wir andere Mittel zu Hülfe ziehen und wenden uns in dieser Absicht an die Kohlenoxyde.

C. Bildungswärme der Kohlenoxyde. — Dissociationswärme des Kohlenstoffs. — Affinität des gasförmigen Kohlenstoffs für Sauerstoff und Wasserstoff.

Schon oben habe ich mitgetheilt, dass ich für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu Kohlensäure die Angabe Favre

und Silbermann's für den amorphen Kohlenstoff benutze; die absolute Grösse dieser mit der Konstitution des Kohlenstoffs variirenden Wärmetönung ist ohne Einfluss auf die Entwickelung der allgemeinen Gesetze. Da bei der Bildung von Kohlensäure keine Volumenänderung eintritt, ist die Bildungswärme der Kohlensäure sowohl bei constantem Drucke als bei constantem Volumen gleich 96960° zu setzen, d. h. es ist

$$(C, O_2) = 96960^c.$$

Dagegen hat die Grösse der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds einen bedeutenden Einfluss auf die Grösse der zu berechnenden Constanten. Ich habe deshalb diese durch besondere Versuche, die ganz wie die Verbrennungsversuche mit den Kohlenwasserstoffen ausgeführt wurden, gemessen. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure betrug in jedem Versuche von 2—3½ g, und die sog. Verbrennungsversuche gaben folgende Specialresultate:

68643°	68072°
68203°	68533°
68399°	68358°.

Der mittlere Werth dieser 6 Versuche wird abgerundet:

$$(CO, O) = 68370^c.$$

Favre und Silbermann fanden für diese Reaktion 66899 bis 67670°; Hr. Berthelot hat vor Kurzem 67400 bis 68800° gefunden.

Da bei der Verbrennung des Kohlenoxyds eine Contraktion, die die ein halbes Molekularvolumen beträgt, stattfindet, wird die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei constantem Volumen um ½.580° geringer, als der angegebene Werth. Wir benutzen demnach die folgenden Werthe:

Reaktion.	Wärmetönung	
	bei constantem Druck	bei constantem Volumen
(C, O)	28590°	28880°
(CO, O)	68370°	68080°
(O, O_2)	96960°	96960°

Der erste Werth, d. h. die Bildungswärme des Kohlenstoffs ist bekanntlich gleich der Differenz der beiden letzten. Die Bildungswärme der beiden Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs lässt sich nun in ähnlicher Weise zergliedern, wie diejenigen der Wasserstoff-Verbindungen.

Die Bildungswärme zweier Moleküle Kohlenoxyd ist bei constantem Volumen aus folgenden Gliedern zusammengesetzt; erstens aus der Dissociationswärme zweier Atome amorphen Kohlenstoffs,

welche dieselben in den gasförmigen Zustand als getrennte Atome versetzt; sie ist oben mit 2d bezeichnet worden: zweitens aus der Wärmetönung — oo, welche zur Spaltung des Sauerstoffmoleküls erfordert wird, und drittens aus der Affinität der gasförmigen Kohlenstoffatome für Sauerstoffatome. Es wird demnach

$$2\,(C, O) = -2d - oo + 2\,co,$$

In ähnlicher Art wird die Bildungswärme der Kohlensäure

$$(C, O_2) = -d - oo + oco,$$

und die Differenz dieser beiden Gleichungen giebt alsdann

$$(C, O_2) - 2(C, O) = d - 2\,co + oco = 39200^c.$$

Wäre nun die Differenz 2 co — oco bekannt, so würde die Dissociationswärme des Kohlenstoffs aus dieser Formel folgen.

Ebenso wie wir oben bei der Untersuchung über die Phänomene der Kohlenwasserstoffe vorausgesetzt haben, dass die Affinität der gasförmigen Kohlenstoffatome für Wasserstoff constant und die Wärmetönung demnach proportional mit der Anzahl der Wasserstoffatome sei, werden wir auch hier voraussetzen, dass in den Kohlenstoffoxyden die Affinität zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff constant und den Sauerstoffatomen proportional sei. Alsdann wird die Differenz

$$2\,co - oco = 0$$

und die Dissociationswärme für 1 Atom Kohlenstoff

$$d = 39200^c.$$

Eine Stütze für die Annahme, dass die beiden Sauerstoffatome der Kohlensäure eine doppelt so grosse Wärmetönung geben, als das einfache Sauerstoffatom des Kohlenoxyds, möchte vielleicht die Bildung der beiden Oxyde des mit dem Kohlenstoff verwendeten Zinns, welche eben dieses Verhältniss zeigte, darbieten. Wäre aber diese Annahme nicht zulässig, so könnte man

$$2\,co - oco = x$$

setzen und es würde dann

$$d = 39200^c + x;$$

bei Benutzung dieses Werthes werden die zu berechnenden Werthe unabhängig von der Hypothese.

Affinität des Kohlenstoffs für Sauerstoff. Setzen wir den, hier für d gefundenen Werth in die Formeln

$$(C, O) = -d - \frac{oo}{2} + co$$

$$(C_2\,O) = -d - oo + oco$$

hinein, so erhalten wir für die Affinität von Kohlenstoff für Sauerstoff:

$$co = 68080^c + \frac{oo}{2} + x$$

$$oco = 136160^c + oo + x$$

d. h. wenn isolirte, gasförmige Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sich

zu Kohlenoxyd und Kohlensäure verbinden, werden die entsprechende Wärmetönungen diejenigen, welche für co und oco aus diesen Gleichungen folgen.

Affinität des Kohlenstoffs für Wasserstoff. Aus den oben sub B für die Bildung der Kohlenwasserstoffe gegebenen Formen folgt für die Bildung des Methans bei constantem Druck aus amorphen Kohlenstoff- und Wasserstoffmolekülen:

$$2\,(C,\ H_4) = -\,2d + 8q = -\,a + 10\,r.$$

Mit Benutzung der oben für a und r gefundenen Werthe folgt aus dieser Gleichung:

$$q = 14687^c + \frac{x}{4}.$$

Die Bedeutung von q ist nach dem oben Entwickelten:

$$q = ch - \frac{hh}{2}$$

und wir erhalten für die Affinität der gasförmigen Kohlenstoffatome für isolirte Wasserstoffatome:

$$ch = 14687^c + \frac{hh}{2} + \frac{x}{4}.$$

Wir haben demnach hier folgende 3 Fundamentalwerthe abgeleitet, nämlich:

1) Dissociationswärme für ein Atom amorphen Kohlenstoff

$$d = 39200^c + x.$$

2) Affinität zwischen isolirten, gasförmigen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen

$$co = 68080^c + \frac{oo}{2} + x$$

$$oco = 136160^c + oo + x.$$

3) Affinität zwischen isolirten, gasförmigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen

$$ch = 14687^c + \frac{hh}{2} + \frac{x}{4},$$

indem hh und oo die Wärme bei der Bildung eines Moleküls Wasserstoff und Sauerstoff aus den isolirten Atomen bezeichnet.

D. Numerischer Werth der 4 Valenzen des Kohlenstoffs im gasförmigen Molekül.

Nachdem wir die Grösse der Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie auch die Dissociationswärme des Kohlenstoffs bestimmt haben, lässt sich aus der in dem Abschnitte B enthaltenen dritten Tafel, unter Benutzung der für die Constanten a und r gefundenen Werthe

$$a = 106630^c$$
$$r = 14573^c,$$

die Wärmetönung bei der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome, oder die numerische Grösse der 4 Valenzen des Kohlenstoffs berechnen.

Das Material ist in der folgenden Tafel enthalten:

Die zu bildenden gasförmigen Moleküle	Wärmetönung bei der Bildung derselben aus amorphen Kohlenstoff und Wasserstoffmolekülen
$C \equiv C$	$-a = -106630^c = -2d + v_4$
$HC \equiv CH$	$-a + 4r = -48338^c = -2d + v_3 + 2q$
$H_2C = CH_2$	$-a + 7r = -4619^c = -2d + v_2 + 4q$
$H_3C \cdots CH_3$	$-a + 9r = +24527^c = -2d + v_1 + 6q$
$H_4C \mid CH_4$	$-a + 10r = +39100^c = -2d + 8q$

indem v_1, v_2, v_3 und v_4 die Bindung zweier gasförmigen Kohlenstoffatome durch 1, 2, 3 und 4 Valenzen bezeichnet. Die Grösse der Constanten d und q ist nach dem oben Entwickelten:

$$d = 39200 + x$$
$$q = 14687 + \frac{x}{4}.$$

Die Gleichung 5. giebt den oben angegebenen Werth für q; die 4 ersten Gleichungen dagegen folgende Werthe:

$$v_4 = c \equiv c = -28230^c + 2x$$
$$v_3 = c \equiv c = +688^c + \tfrac{3}{2}x$$
$$v_2 = c = c = +15033^c + x$$
$$v_1 = c \cdots c = +14805^c + \tfrac{1}{2}x$$

d. h., wenn zwei Kohlenstoffatome sich in einer gasförmigen Verbindung mit 4, 3, 2 oder 1 Valenzen binden, entspricht dieser Bindung die obenstehende Wärmetönung. Es giebt demnach:

die erste Valenz eine Wärmeleitung von $+14805^c + x_2$
- zweite - - - - - $+228^c + x_2$
- dritte - - - - - $-14345^c + x_2$
- vierte - - - - - $-28918^c + x_2$.

Vergleichen wir die numerische Grösse der Valenzen, d. h. die gegenseitige Affinität der Kohlenstoffatome mit der Affinität der Kohlenstoffatome für Wasserstoffatome, nämlich

$$ch = q + \frac{hh}{2} = 14687 + \frac{hh}{2} + \frac{x}{4},$$

dann kann man kaum daran zweifeln, dass allen diesen Werthen dieselbe Constante zu Grunde liegt. Man findet für diese Annahme eine Bestätigung in der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure, des Stickoxyds und des Wassers im normalen, gasförmigen Zustande bei constantem Drucke, denn es ist:

$$H_2 + Cl_2 = 44000^c = 3.14667^c$$
$$N_2 + O_2 = -43150^c = -3.14383^c$$
$$H_2 + O = 57610^c = 4.14402^c.$$

Die wesentliche Ursache der Differenz zwischen den für r, q, v_1 und v_2 gefundenen Werthen ist diejenige, dass r aus sämmtlichen Gleichungen der oben stehenden Tafel berechnet worden ist, die anderen Werthe dagegen nur aus den einzelnen Gleichungen.

Man kann deshalb ohne Fehler diese Constanten als identisch setzen und unter dieser Voraussetzung findet man aus den Kohlenwasserstoffen den Werth:

$$d = 38745^c + x,$$

während oben für dieselbe Constante, aus den Kohlenoxyden abgeleitet, der Werth:

$$d = 39200^c + x$$

gefunden wurde. Die wahrscheinlichsten Werthe werden:

$$\begin{aligned} d &= 38900^c + x \\ r &= 14570^c \\ q &= r + \frac{x}{4} \\ v_1 &= r + \frac{x}{2} \\ v_2 &= r + x \\ v_3 &= 0 + \tfrac{3}{2}x \\ v_4 &= -2r + 2x \\ co &= 67880^c, \end{aligned}$$

und die gemeinschaftliche Formel zur Berechnung der Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_n H_{2m}$ aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff bei constantem Volumen, wird:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + mq + \Sigma v,$$

indem Σv die Summe der den vorkommenden Bindungen entsprechenden Werthe bezeichnet. Die Bildungswärme wird unabhängig von der unbekannten Grösse x, indem diese Glieder sich gegenseitig aufheben.

Die Berechnung giebt für die untersuchten Körper folgende Bildungswärme bei constantem Volumen:

Die zu bildende Verbindung	Bildungswärme bei constantem Volumen		
	nach der Formel	berechnet	Versuch
$HC{\equiv}CH$	$-2d+2r$	-48660^c	-48290^c
$H_2C{=}CH_2$	$-2d+5r$	-4950^c	-4740^c
$H_3C{-}CH^3$	$-2d+7r$	-24190^c	$+24510^c$
CH_4	$-d+4r$	$+19380^c$	$+19570^c$
$H_3C{-}CH_2{-}CH_3$	$-3d+10r$	$+29000^c$	$+29950^c$
$H_2C{-}CH{=}CH_2$	$-3d+8r$	-140^c	-400^c
$C{:::}O$	$-d+co$	$+28980^c$	$+28880^c$
$O{:::}C{=}O$	$-d+2.co$	$+96860^c$	$+96960^c$

Die beiden Kohlenwasserstoffe Propan und Propylen sind nicht als Grundlage bei der obigen Untersuchung benutzt worden, werden aber ebenfalls durch die Formel befriedigt. Die Abweichungen, welche zwischen den berechneten und gefundenen Werthen sich herausstellen, wie 950° für Propan, sind fast verschwindend, mit der Verbrennungswärme der Körper verglichen; für Propan beträgt sie 2 pro Mille. In einer besonderen Mittheilung werde ich die Bedeutung der obigen Formel für die Theorie der Kohlenwasserstoffe besprechen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1880.

---

330. Emil Fischer: Ueber das Furfurol.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Die Aehnlichkeit des Furfurols mit dem Bittermandelöl in den Reaktionen der Aldehydgruppe tritt am auffallendsten bei ihren Ammoniakderivaten zum Vorschein. Beide Verbindungen liefern im Gegensatze zu den meisten Aldehyden der Fettreihe mit Ammoniak direkt die sauerstofffreien Hydramide, das Hydrobenzamid und Furfuramid, welche weiter unter denselben Bedingungen eine ganz analoge Umwandlung in das isomere Amarin resp. Furfurin erfahren. Die Constitution dieser letzten Basen ist zwar noch nicht vollständig aufgeklärt, indessen kann man für das Amarin schon jetzt auf Grund seiner Beziehungen zum Lophin[1]) mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass dasselbe ein Derivat des Dibenzyls oder Stilbens ist und dass mithin seine Bildung aus dem Hydrobenzamid in ähnlicher Weise erfolgt, wie die Umwandlung des Bittermandelöls in Benzoïn.

Da dieselbe Betrachtung mit gleichem Rechte auf die Entstehung des Furfurins übertragen werden kann, so durfte man mit Rücksicht auf den glatten Verlauf dieser Reaktion weiter erwarten, dass das Furfurol selbst auch die Benzoïnbildung zeigen werde. Dies ist in der That der Fall. Das Furfurol wird genau unter denselben Bedingungen, wie der Benzaldehyd, durch Cyankalium in eine feste, polymere Verbindung verwandelt, welche nach ihrem gesammten Verhalten als das Benzoïn dieser Gruppe von der Formel

$$C_4H_3O.CO\cdots CH.OH.C_4H_3O$$

betrachtet werden muss und der Ausgangspunkt für die Gewinnung einer ganzen Reihe beständiger und schön krystallisirender Furfurolabkömmlinge ist.

Durch eine weitere Verallgemeinerung dieser Reaktion ist es mir ferner gelungen, ein gemischtes Benzoïn von der Formel:

$$C_6H_5.C_2H_2O_2.C_4H_3O$$

---

[1]) Vergl. diese Berichte XIII, 706.

zu gewinnen, welches zugleich die Phenyl- und Furfurgruppe enthält und aus einem Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl durch Einwirkung von Cyankalium entsteht.

Was die Nomenklatur dieser Verbindungen betrifft, so scheint es mir zweckmässig dieselbe dem Worte Benzoïn nachzubilden.

Ich bezeichne deshalb die erste derselben als „Furoïn“ und die zweite als „Benzfuroïn“, indem ich an Stelle des Wortes „Furfur“ der Kürze halber, und um eine Verwechselung mit Furfurin zu vermeiden die Sylbe „Fur“ setze, was bei dieser ganz empirischen Bezeichnungsweise wohl gestattet sein mag.

Furoïn.

Zur Darstellung des Furoïns hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt, welches im Wesentlichen mit der von Zincke[1]) gegebenen Vorschrift für die Gewinnung des Benzoïns übereinstimmt. 40 Theile Furfurol werden in 30 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser gelöst und unter Zusatz von 4 Theilen Cyankalium (95 pCt.) ½ bis ¾ Stunden gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich rothbraun und scheidet beim Erkalten eine röthlich gefärbte Krystallmasse ab. Letztere wird nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der rothgefärbten, harzigen Produkte wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols angerührt und jedesmal durch sorgfältiges Absaugen von der dunkelgefärbten Mutterlauge befreit.

Es bleibt schliesslich eine schwach gelb gefärbte Masse, welche nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier in wenig heissem Toluol gelöst wird. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich das Furoïn beim Erkalten fast vollständig als wenig gefärbte Krystallmasse ab. Die letzten Spuren von Farbstoff werden erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel entfernt. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren ungefähr 25 pCt. des angewandten Furfurols. Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, welches im Kohlensäurestrom destillirt und nochmals aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol umkrystallisirt war.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$
C	62.89 pCt.	62.5 pCt.
H	4.26 -	4.16 - .

Das Furoïn schmilzt bei 135°, mithin nur 1° höher, als das Benzoïn. In heissem Toluol ist die Verbindung leicht löslich; schwieriger wird sie von Alkohol und Aether aufgenommen. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich in feinen Prismen ab. Von heissem Wasser wird sie in der Wärme in beträchtlicher Menge gelöst. Bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 150.

Abschluss der Luft ist sie unzersetzt flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv blaugrüner Farbe, welche beim längeren Stehen, oder rascher beim Erwärmen in Braunroth übergeht. Concentrirte Salzsäure und Jodwasserstoffsäure zersetzen sie in der Wärme unter Bildung harziger, dunkelgefärbter Produkte. In alkoholischer Lösung wird sie durch Zinkstaub und verdünnte Salzsäure rasch angegriffen und es entsteht ein aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Essigsäureanhydrid verwandelt das Furoïn in den Essigäther $C_{10}H_7O_4(C_2H_3O)$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird 1 Theil Furoïn mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Verdampft man dieselbe zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure mit Alkohol auf dem Wasserbade, so bleibt ein öliger, dunkelgefärbter Rückstand, welcher in der Kälte krystallinisch erstarrt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Der Verbindung haftet hartnäckig ein braungelber Farbstoff an, welcher sich vollständig nur durch Behandlung der heissen, wässrigen Lösung mit Thierkohle entfernen lässt. Hierbei geht jedoch leider stets eine beträchtliche Menge der Acetylverbindung selbst in die Thierkohle über, so dass dieses Reinigungsverfahren mit bedeutenden Verlusten verbunden ist. Die rein weisse Verbindung hat denselben Schmelzpunkt 75°, wie das Acetylbenzoïn. Zur Analyse diente ein Produkt, welchem noch kleine Mengen des gelben Farbstoffs beigemengt waren, wodurch wahrscheinlich die Differenz des gefundenen und berechneten Kohlenstoffgehaltes veranlasst würde.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$
C	62.0 pCt.	61.54 pCt.
H	4.16 -	4.27 - .

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung zersetzt unter Freiwerden von Essigsäure.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Furoïns gegen Alkalien. Von wässriger oder alkoholischer Natronlauge wird dasselbe leicht gelöst, wobei die Flüssigkeit eine äusserst intensive, im durchfallenden Lichte tief dunkelrothe, im auffallenden Lichte blaugrüne Farbe annimmt. Bei Zutritt der Luft verschwindet diese Färbung rasch, indem das Furoïn oxydirt wird. Als Hauptprodukt dieses Oxydationsvorganges entsteht unter gewissen Bedingungen das dem Benzil entsprechende Doppelketon $C_4H_3O.CO---CO.C_4H_3O$, welches ich als Furil bezeichne.

Furil.

Fast quantitativ erhält man diese schön krystallisirende Verbindung in folgender Weise: 1 Theil Furoïn wird in 12 Theilen Alkohol heiss gelöst und die beim Erkalten abgeschiedene, feine Krystallmasse durch Zusatz von möglichst wenig Natronlauge abermals in Lösung gebracht.

Die so erhaltene, prachtvoll gefärbte Flüssigkeit versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet durch dieselbe unter häufigem Schütteln einen kräftigen Luftstrom, bis die Farbe des Furoïns gänzlich verschwunden und in ein schmutziges Braun übergegangen ist.

Der grösste Theil des gebildeten Furils scheidet sich direkt in feinen Nadeln ab; den Rest fällt man nach beendigter Oxydation durch weiteren Zusatz von Wasser. Das so erhaltene, grünlich gefärbte Rohprodukt wird filtrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande bildet das Furil prachtvolle, goldgelbe Nadeln von der Formel $C_{10}H_6O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	63.1 pCt.	63.1 pCt.
H	3.1 -	3.1 -

Die Verbindung schmilzt bei 162°, ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Von Chloroform wird sie sehr leicht, von heissem Alkohol etwas schwerer aufgenommen; durch concentrirte Salzsäure wird sie ebenso wie das Furoïn leicht zersetzt, rauchende Salpetersäure löst die Substanz ohne Gasentwickelung, und es entsteht eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, welche durch Aether extrahirt wird. Schüttelt man die kalte, alkoholische Lösung mit Natriumamalgam, so tritt zunächst die prachtvolle Farbe des Furoïns auf; bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels verschwindet dieselbe wieder, weil das Furoïn unter diesen Umständen selbst weiter verändert wird.

Eine interessante Zersetzung erleidet das Furil durch Alkalien. In concentrirter, wässriger Kalilauge (1 : 2) löst es sich beim kurzen Kochen mit braunrother Farbe. Neutralisirt man diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser vorsichtig mit Schwefelsäure, so lässt sich durch Aether eine Substanz extrahiren, welche den Charakter einer Säure zeigt und höchst wahrscheinlich der Benzilsäure analog zusammengesetzt ist. Die Verbindung ist durch eine auffallende Unbeständigkeit ausgezeichnet. Beim Verdampfen des Aethers bleibt sie als wenig gefärbtes, dickes Oel zurück, welches anfangs in Aether und Alkalien vollständig löslich ist, dagegen schon nach kurzer Zeit Zeit eine merkwürdige, spontane Zersetzung erleidet. Ohne weitere,

auffällige Erscheinungen verwandelt sich das Oel bei gewöhnlicher Temperatur in eine schwarze, feste Masse, welche in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und ein jedenfalls sehr complicirtes Condensationsprodukt zu sein scheint.

Von Chlor und Brom wird das Furil in Chloroformlösung selbst beim Kochen nicht angegriffen. Trägt man dagegen die trockne Verbindung in einen grossen Ueberschuss von reinem Brom ein, so löst sie sich leicht auf und es entsteht ein Additionsprodukt von der Formel $C_{10}H_6O_4Br_8$.

Furiloktobromid.

1 Theil Furil wird in etwa 40 Theilen gut gekühltem Brom, welches durch Destillation über Quecksilberoxyd gereinigt ist, gelöst. Es findet dabei eine nur unbedeutende Entwicklung von Bromwasserstoff statt und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Additionsproduktes in Krystallen ab. Verdampft man das überschüssige Brom auf dem Wasserbade, so bleibt die Hauptmenge des Oktobromids als dicke Krystallmasse zurück, welche durch Ausziehen mit Alkohol von überschüssigem Brom und den secundären Reaktionsprodukten leicht befreit werden kann. Das Oktobromid ist in Alkohol ausserordentlich schwer löslich. Etwas leichter wird dasselbe von siedendem Chloroform aufgenommen. Verdampft man eine solche Lösung, so scheidet sich ein nur kleiner Theil des Oktobromids wiederum in schwach gelben, körnigen Krystallen ab, während die Hauptmenge unter Freiwerden von Brom zersetzt wird. Umkrystallisiren der Substanz ist aus diesem Grunde nicht rathsam und es wurde deshalb auch für die Analyse direkt das mit Alkohol und Aether sorgfältig gewaschene Rohprodukt verwandt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Br_8O_4$
C	14.9 pCt.	14.46 pCt.
H	0.75 -	0.72 -
Br	77.78 -	77.1 -

Beim Erhitzen über 150° färbt sich die Verbindung rothbraun und schmilzt gegen 185° unter vollständiger Zersetzung, wobei grosse Mengen von Brom und Bromwasserstoffsäure entweichen. Als Rückstand bleibt eine dunkel gefärbte, in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse. Dieselbe enthält zwei gut krystallisirende Verbindungen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Die eine derselben besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_4Br_2O_4$ und die Eigenschaften eines substituirten Furils.

Dibromfuril.

Zur Darstellung dieser Substanz erhitzt man das Oktobromid im Oelbade auf 180 — 190°, wobei man zweckmässig die gasförmigen

Zersetzungsprodukte durch einen stetigen Kohlensäurestrom entfernt. Die Operation wird unterbrochen, sobald die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure sehr schwach geworden ist. Den dunkel gefärbten Rückstand löst man in viel siedendem Alkohol und behandelt die braune Flüssigkeit in der Wärme mit Thierkohle. Aus dem gelb gefärbten Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Dibromfuril zum grössten Theile in goldgelben Blättchen ab, welche bei 183 — 184° schmelzen, unzersetzt sublimiren und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_4Br_2O_4$
C	34.66	—	34.48 pCt.
H	1.45	—	1.15 -
Br	46.6	46.7	45.98 - .

Das zweite Zersetzungsprodukt des Furiloktobromids findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen und bleibt beim Verdampfen derselben als krystallinische Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin wird dasselbe in gelben, glänzenden Blättchen erhalten, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt gegen 110°.

Kocht man dieselbe in wässriger, alkoholischer Lösung mit Silberoxyd, so entsteht das Silbersalz einer farblosen Säure, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt.

Benzfuroïn.

Diese Verbindung entsteht als Hauptprodukt neben kleineren Mengen von Benzoïn und Furoïn, wenn man ein Gemisch von 18 Theilen Furfurol, 20 Theilen Bittermandelöl, 60 Theile Alkohol und 80 Theilen Wasser mit 4 Theilen Cyankalium 15 — 20 Minuten am Rückflusskühler kocht. Die dunkelrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser eine braungelbe, krystallinische Masse ab, welche zunächst durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol von den gefärbten, harzigen Beimengungen befreit wird. Die so erhaltene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse ist ein Gemenge des Benzfuroïns mit kleineren Quantitäten von Benzoïn. Zur Entfernung des letzteren wurde dieselbe der Reihe nach aus heissem Wasser, zweimal aus Benzol und zum Schluss aus Alkohol umkrystallisirt. Die letzte Krystallisation zeigte den Schmelzpunkt 137 — 139° und gab bei der Analyse Zahlen, welche scharf auf die Formel $C_{12}H_{10}O_3$ stimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	71.1 pCt.	71.28 pCt.
H	5.1 -	4.95 - .

In seinen Eigenschaften steht das Benzfuroïn in der Mitte zwischen Benzoïn und Furoïn. Von ersterem unterscheidet es sich

durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und sein Verhalten gegen Alkalien; von letzterem durch seine grössere Beständigkeit gegen oxydirende Agentien. In alkoholischem Kali löst es sich mit dunkelrother Farbe, welche im auffallenden Lichte nur ganz schwach den beim Furoïn so intensiven, blaugrünen Reflex zeigt.

Was seine Constitution betrifft, so muss die Wahl zwischen den beiden Formeln

$$C_6H_5 . CO -- CH . OH . C_4H_3O,$$
$$\text{oder} \quad C_6H_5 . CH . OH -- CO . C_4H_3O$$

vorläufig unentschieden bleiben. Möglicherweise entstehen beide Isomeren gleichzeitig, worüber das weitere Studium des Vorganges Aufklärung geben wird.

Die Gewinnung des Furoïns und Benzfuroïns zeigt, dass die Benzoïnbildung eine viel allgemeinere Reaktion ist, als man bisher anzunehmen Grund hatte. Ich beabsichtige dieselbe auf eine grössere Anzahl von aromatischen und fetten Aldehyden auszudehnen.

Schliesslich sage ich Hrn. Magnus Roesler für seine eifrige Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

---

331. A. Ladenburg: Nachtrag zum Homatropin.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Seit meiner letzten Veröffentlichung (diese Berichte XIII, 1081) ist es Herrn E. Merck in Darmstadt, welcher die Herstellung von Homatropin im Grossen durchgeführt hat, gelungen dieses Alkaloid im krystallinischen Zustand zu erhalten. Er hat mir davon freundlichst eine Probe gesandt und es ist mir dann leicht geworden, auch mein Präparat von Homatropin in Krystalle zu verwandeln. Dieselben wurden aus absolutem Aether umkrystallisirt und so in deutlich ausgebildeten, glashellen Prismen gewonnen, mit deren krystallographischer Bestimmung mein College Herr Prof. von Lasaulx beschäftigt ist. Der Schmelzpunkt des Homatropins liegt bei 95.5 bis 98.5°. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_3$	Gefunden
C	69.81 pCt.	69.25 pCt.
H	7.63 -	7.79 - .

Obgleich die Base in Wasser nicht leicht löslich ist, so ist sie doch hygroskopisch und selbst zerfliesslich, und dies mag der Grund der nicht sehr genauen Kohlenstoffbestimmung sein.

---

332. Ch. E. Groves: Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen (Auszug).

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

In letzter Zeit sind in diesen Berichten verschiedene Apparate beschrieben, die einander sehr ähnlich sind und, als Modificationen des von Hrn. Zulkowsky vorgeschlagenen Apparates, vor diesem verschiedene Vortheile voraus haben. Ungefähr 18 Monate zuvor habe ich einen Apparat construirt, welcher von den erwähnten im Princip wesentlich verschieden ist und, wie im Folgenden erörtert wird, die Verbrennung unter stark vermindertem Druck auszuführen erlaubt, sodass das Verbrennungsrohr nicht verändert wird, selbst wenn man es sehr hoch erhitzt. Infolge dieses veränderten Verbrennungsprocesses ist es möglich mit ein und demselben Verbrennungsrohr verschiedene Analysen hintereinander vorzunehmen. Ein Blick auf die umstehenden Apparate mag vielleicht zur Genüge die Gebrauchsmethode erläutern.

Doch mag erwähnt werden, dass bei dem Apparate I die Röhren *a* und *c* auf ähnliche Weise durch eine „ringförmige Kautschukverbindung“ gasdicht verbunden sind, wie es späterhin ausführlich beschrieben werden wird.

Die oben offene Glasröhre *e*, am Stative leicht auf und ab zu schieben, wird in der Stellung, wie es die Figur zeigt, vor der Verbrennung mit Kalilauge (1.25 spec. Gew.) gefüllt bis zum Niveau des Glashahns *b*, darauf auf *e* ein Stopfen gesetzt, durch dessen Durchbohrung eine 70—80 ccm fassende Pipette gesteckt ist. Letztere hat den Zweck, beim Senken des Rohres *e* bis unter das Niveau der Röhre *d* die aus *a* fliessende Kalilauge aufzunehmen, bis nach völliger Austreibung der Luft aus dem Verbrennungsrohre durch langsames Heben des Rohres *e* die Kalilauge wieder vollständig das Rohr *a* erfüllt. Nach Verschliessen des Hahnes *b*, Senken des Rohres *e* unter das Niveau der Röhre *d* und Ablassen der überschüssigen Kalilauge durch *g* ist nunmehr der Apparat zur Bestimmung fertig.

Nach völliger Ueberführung des Stickstoffs in das Messrohr mag auch die Abkühlung des Gases durch eine Kühlvorrichtung, wie sie durch Figur II angedeutet wird, beschleunigt werden. Indessen achte man darauf, *e* genau in das Niveau der in *a* befindlichen Kalilauge zu bringen, um nicht durch Abkühlung eines Theiles der Kalilauge im Messrohre verschieden dichte Flüssigkeitsschichten zu erhalten.

Die Vortheile, welche der Gebrauch dieses Apparates mit sich bringt, liegen in seiner grossen Einfachheit, der verhältnissmässig geringen Quantität von Kalilauge, welche die Bestimmung erfordert, und in der Thatsache, dass es völlig unnöthig ist die Verbrennungsröhre

mit Drahtgaze zu umwickeln, um dem Auftreiben derselben zuvorzukommen, da die Verbrennung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck oder selbst stark vermindertem Druck ausgeführt wird. Die Röhre zeigt nicht die geringste Neigung zum Aufbähen, selbst wenn sie noch so stark erhitzt wird, was vor Allem auf der Seite stattfindet, wo das metallische Kupfer liegt. Aus diesen Gründen ist dieser Apparat dem von Zulkowsky und den jüngst beschriebenen modificirten weit vorzuziehen. Da der Apparat aus verschiedenen Theilen

Fig. I.

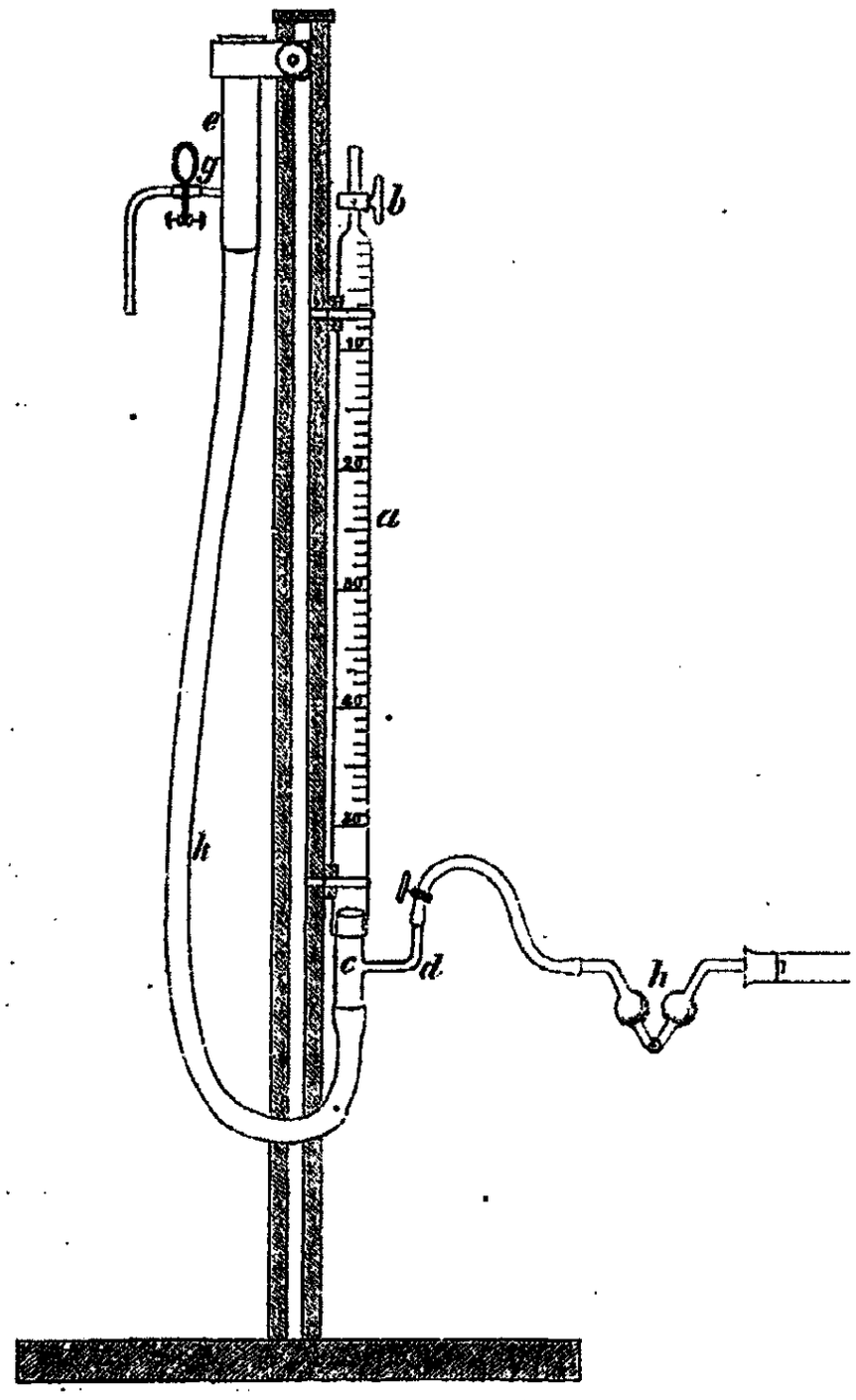
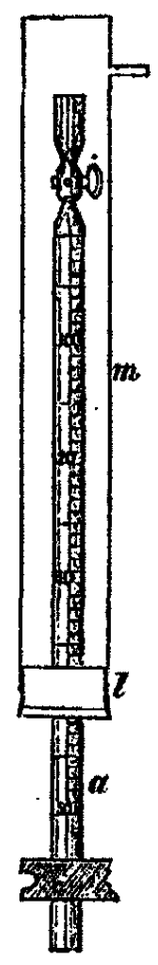


Fig. II.



ohne feste Verbindungen besteht, so besitzt er wenig Tendenz zu zerbrechen, oder, sollte selbst der eine oder die beiden noch am meisten zerbrechlichen Theile *c* oder *e* verletzt werden, so sind sie leicht zu ersetzen.

Nachdem die Liebig'sche Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ursprünglich von Piria [1]) derart modificirt war, dass man ein und dasselbe Verbrennungsrohr mehrere Male gebrauchen konnte, lag es nahe zu versuchen, ob nicht auch bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung, dadurch dass man die Kohlensäure in einem besonderen Rohre entwickelt, dieselbe Verbrennungsröhre stets von Neuem gebraucht werden kann. Dies ist in der That der Fall.

In eine Hartglasröhre von 600 mm Länge und 12 mm lichter Weite, deren Enden beschmolzen und erweitert sind, wird ungefähr 150 mm von dem einen Ende ein Pfropfen eingefügt; dieser besteht aus einem Kern von Kupferdrahtnetz, hat eine ungefähre Länge von 25 mm und sitzt, mit Asbest umgeben, sehr fest in der Röhre, so dass er selbst durch starke Erschütterung nicht verschoben werden kann. Asbest, für sich angewendet, würde die Gase am freien Durchgang hindern; die Anwendung von Drahtnetz vermeidet diese Schwierigkeit. In die Röhre wird nun soviel Kupferoxyd gebracht, dass dieses ungefähr eine Länge von 250 mm in der Röhre einnimmt, ein Theil desselben jedoch wieder herausgenommen, so dass noch 100 mm Röhrenlänge Kupferoxyd in der Röhre verbleibt. Das herausgenommene Kupferoxyd wird in einer Glasschale mit der zu analysirenden Substanz gemischt, in die Röhre zurückgebracht und mit etwas frischem Kupferoxyd nachgespült (die Schicht des letzteren in der Röhre beträgt etwa 40 mm); den Schluss bildet ein Pfropfen aus Kupferdrahtnetz, damit die Oxydschicht an seiner Stelle bleibt. Diesen Pfropfen stellt man sich dadurch her, dass man einen ungefähr 25 mm breiten Streifen von Drahtnetz um einen starken Kupferdraht wickelt, welcher seinerseits an dem einen Ende zu einer Schlinge und am anderen Ende so umgebogen ist, dass, bei der Nothwendigkeit nach der Verbrennung den Pfropfen mittelst eines Hakens herauszuziehen, ersterer nicht sitzen bleibt und der Draht allein entfernt wird.

Das Natriumbikarbonat, oder die Mischung von Natriumkarbonat und Kaliumdichromat befindet sich in einer einseitig geschlossenen Röhre von etwa 180—200 mm Länge und derselben Weite wie die Verbrennungsröhre. Das andere Ende der Röhre ist ein wenig erweitert. Die Kohlensäuremischung wird an seiner Stelle durch einen Asbestpfropfen gehalten, doch bleiben ungefähr 25 mm der Röhre vorn frei. Der so beschickte Kohlensäuregenerator ist mit der Verbrennungsröhre durch ein 100 mm langes Haarröhrchen verbunden, dessen äusserer Durchmesser, etwa 10 mm, etwas kleiner ist, als der innere Durchmesser der Verbrennungsröhre. Die Verbindung beider bewirkt ein kurzes Stück Kautschukschlauch von der erforderlichen Grösse, welcher über die engere Haarröhre gezogen und dann in die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 298.

breitere Röhre eingefügt wird, so dass der ringförmige Raum zwischen der inneren und der äusseren Röhre durch den Kautschuk erfüllt ist [1]). Zwischen dem Pfropf aus Kupferdrahtnetz in der Verbrennungsröhre und der Kautschukverbindung soll ein Raum von ungefähr 80—100 mm frei bleiben, damit der Kautschuk nicht durch die Hitze zerstört wird.

Ist die Kohlensäureentwicklungsröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden, so wird frisch reducirtes Kupferdrahtnetz in das andere Ende der Verbrennungsröhre eingeführt und die Doppelkugelröhre *k* mittelst einer ringförmigen Kautschuckverbindung mit letzterer verbunden. Damit sich die Röhre *k* nicht während der Verbrennung senkt, muss sie unterstützt werden und kann nun, sobald man noch durch Aufklopfen der Verbrennungs- und Kohlensäureentwicklungsröhre den Gasen einen Weg gebahnt hat, die Verbrennung wie üblich vorgenommen werden, jedoch mit der einen nöthigen Vorsicht, dass, wenn der vordere Theil der Verbrennungsröhre, welcher das metallische Kupfer und das reine Kupferoxyd enthält, rothglühend ist, nunmehr der Drahtnetzpropfen und die 25 mm Kupferoxyd am anderen Ende erhitzt werden, um zu verhüten, dass unverbrannte Produkte sich dort condensiren und der vollständigen Verbrennung entgehen.

Meines Erachtens nach lassen sich mit Hülfe dieser Methode sehr exakte Resultate erzielen, besonders, wenn man darauf achtet, dass nach Vollendung der Verbrennung die Kohlensäure zur Verdrängung des Gases aus der Röhre ebensolange und, soweit es angeht, auf dieselbe Art und Weise durchgeleitet wird, als es zur Vertreibung der Luft aus der Röhre vor dem Beginn der Verbrennung nöthig war.

Um in derselben Röhre eine zweite Verbrennung vorzunehmen, entfernt man nach gehöriger Abkühlung der Röhre den Kohlensäureentwicklungsapparat und beschickt ihn von Neuem; der Drahtnetzpropf wird mittelst eines zu einem Haken umgebogenen Drahtes aus der Verbrennungsröhre entfernt und das zum Theil reducirte Kupfer herausgenommen; eine leichte Operation, wenn man dasselbe zuvor mit einem an dem einen Ende abgeflachten Draht aufgerührt hat. Wenn das an der andern Seite der Röhre befindliche Kupferblech von Neuem reducirt werden muss, so fährt man hierbei am besten, wenn man dies in einem Strome von Kohlenoxyd und Kohlensäure vornimmt, der sich aus Oxalsäure durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt; dies ist der Reduktion mit Wasserstoffgas vorzuziehen.

Auf solche Weise kann dasselbe Rohr 6—12 Verbrennungen aushalten, wenn man die nöthigen Vorsichtsmassregeln beachtet.

Um das theilweise reducirte Kupferoxyd von Neuem zu oxydiren, wird gewöhnlich empfohlen es mit Salpetersäure anzufeuchten und

---

[1]) Diese Verbindung will ich die „ringförmige Kautschukverbindung“ nennen.

dann stark zu erhitzen; hierbei muss man indess häufig das Kupferoxyd mit Wasser anfeuchten und verschiedene Male hintereinander erhitzen, bevor man ein Oxyd erhält, welches selbst keinen Stickstoff bei dem Dumas'schen Process entwickelt und so lange ist es argwöhnisch zu betrachten, als es sich nicht durch eine Erhitzung für sich, oder auf andere Weise als brauchbar bewährt hat. Kupferoxyd aus gesponnenem Draht lässt sich hingegen leicht und völlig durch Erhitzen in einem Luftstrom auf sehr einfache Weise oxydiren.

Man führt eine Thonröhre, von der Beschaffenheit eines Mundstücks einer thönern Tabakspfeife, mit enger Durchbohrung bis auf den Boden eines Tiegels, der das Kupferoxyd enthält, und saugt mit Hülfe eines Aspirators Luft durch dieselbe, während zugleich der Tiegel zur Rothgluth erhitzt wird; so ist im Laufe von einer Stunde das reducirte Kupfer wieder vollständig oxydirt.

---

333. Albert Kehlstadt: Auftreten von freiem Schwefel bei der trocknen Destillation von Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Kürzlich habe ich Gelegenheit gehabt den Absatz zu untersuchen, der sich in dem Rohre vorfand, welches die unverdichteten Gase und Dämpfe von den Vorlagen, in denen sich die Produkte der Destillation von Theer ansammeln, dem Kamine zuführt. Der Inhalt des mit dem Kamin verbundenen, horizontalen Hauptrohres gerieth nämlich durch eine noch unbekannte Thatsache in's Glühen und wir waren genöthigt die verticalen Verbindungsröhren mit den Kühlröhren der einzelnen Destillationsapparate aufzuheben, respective loszuschrauben, da durch die betreffenden Röhren in Folge eines starken Rückwärtszuges stossweise weisse Rauchwolken entwichen. Wahrscheinlich war das auf dem Boden des betreffenden Kamins (das 210 englische Fuss hoch ist) befindliche Oel in's Brennen gerathen und die Produkte der Verbrennung entwichen dann theilweise durch die seitliche Oeffnung, durch das eben erwähnte Gasableitungsrohr.

In dem circa 4 englische Zoll weiten, horizontalen Hauptleitungsrohre, das 9 Destillirapparate (von je 4 — 5000 Gallonen Capacität) mit dem Kamine verbindet, fand sich ein reichlich ein englischer Zoll starker Absatz vor, der zum grösseren Theile aus einem braunen, festen Körper, zum kleineren Theile aus einem braunschwarzen, widerlich riechenden Oele bestand. Das Rohr befand sich seit circa 2 Jahren im continuirlichen Betriebe.

Der Absatz, von dem ich mir eine grössere Menge zur Untersuchung zurück behielt, war mit Theilchen von Rost gemischt. Beim Befeuchten mit Wasser zeigte der feste Theil auf Lakmuspapier keine basische Reaktion. Ich presste die ölige Flüssigkeit vom festen Bestandtheile ab und erhielt so eine dunkelgraue, durchdringend nach Ammoniak riechende Masse, die theilweise aus kleinen, krystallinischen Schüppchen bestand. Eine vorläufige Prüfung auf Platinblech zeigte einen ausserordentlich hohen Gehalt an Schwefel. Die ganze Masse schmolz nämlich nach Entwickelung an Ammoniaksalzdämpfen und erstarrte dann beinahe ebenso, wie reiner Schwefel nach dem Schmelzen. Bei weiterem Erhitzen entflammte sich die Masse und verbrannte mit der charakteristischen, blauen Flamme zu schwefliger Säure, während als Glührückstand rothes Eisenoxyd zurückblieb.

Beim Erhitzen der grauen Substanz mit circa der doppelten Menge von gewöhnlichem, 90procentigem Benzol entstand eine tiefbraune Lösung, die nach dem Filtriren und Erkalten sofort in reichlicher Menge braungelbe Oktaederchen ausschied. Nach dem Abgiessen der braunen Lösung und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erwiesen sich die zu spiess- und federförmigen Gruppen angehäuften Krystalle als vollkommen reiner Schwefel. — Der grösste Theil des Absatzes besteht aus freiem Schwefel; ein kleiner Theil scheint an Eisen und Ammoniak gebunden zu sein, da die salzsaure, filtrirte Lösung der Substanz bei Zusatz von Ammoniak unter Schwefelwasserstoffentwickelung sofort eine starke Trübung und Abscheidung von Schwefel gab. Selbst wiederholtes Auskochen mit Benzol und nachheriges Auspressen liessen so viel Schwefel im grauen Pressrückstande zurück, dass das Verhalten desselben noch beinahe dasselbe blieb, wie vor dem Auskochen. In keinem der mir zu Gebote stehenden Werke über Steinkohlentheerdestillation habe ich eine Notiz über das Auftreten von freiem Schwefel gefunden.

Das Vorfinden desselben im erwähnten Gasableitungsrohre ist jedenfalls merkwürdig, da ja sämmtliche Produkte der Destillation zuerst die durch Wasser gekühlten Schlangenröhren zu passiren haben, wo also die Temperatur nie viel über 100° C. steigen kann.

Würde also der Schwefel schon als solcher im Innern der Retorte abgeschieden, so müsste er sich vollständig im Kühlrohre absetzen, was wir aber bis jetzt nicht beobachteten. Allerdings werden die schweren, zuletzt übergehenden Oele diesen Schwefel, falls er vorhanden, auflösen und mit sich führen. Aber ein bedeutender Theil des Schwefels, der ja als Schwefelkohlenstoff, Schwefelammon und Rhodanwasserstoff im Theere enthalten ist, wird wahrscheinlich als schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entweichen, welche dann im kühlen Gasleitungsrohre in Gegenwart von Wasserdampf aufeinander einwirken, wie Dumas zuerst beobachtet hat.

Der grösste Theil des Schwefels scheidet sich dabei aus und es liesse sich auf diese Weise das ausserordentlich reiche Vorhandensein von Schwefel in dem Absatze erklären.

Liverpool, Juni 1880.

Far and Ammoniaworks Chas. Kurtz and Sons.

---

334. A. Hantzsch: Ueber die Umwandlung des α-Naphtylamins in α-Naphtyl-Methyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXII; vorget. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Die leichte und direkte Umwandlung eines aromatischen Amins in Derivate des zugehörigen Phenols dürfte an sich schon einiges Interesse besitzen; sodann ist diese in der Naphtylreihe beobachtete Metamorphose, deren das Anilin unter gleichen Bedingungen nicht fähig ist, ein neuer Beweis dafür, dass die Analogie zwischen Benzol- und Naphtalinderivaten nicht so weit geht, als man für gewöhnlich annimmt.

Naphtylmethyläther entsteht ziemlich quantitativ durch Erhitzen von ungefähr 3 Th. Naphtylamin, ebensoviel Methylalkohol und 4. Th. Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200°. Nach 6—7stündiger Einwirkung zeigen die Röhren beim Oeffnen einen geringen durch Methyläther veranlassten Druck; ihr Inhalt wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Abscheidung des hierin nicht löslichen, gelbbraunen Oeles durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Aether und Benzol befördert, und die von der wässrigen getrennte ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und nach dem Abdestilliren des Aethers und des Benzols erhält man durch Destillation eine bei 262—267° übergehende Flüssigkeit, die nochmals fraktionirt bei 263—265° siedet und zufolge der Analysen und des chemischen Verhaltens Naphtylmethyläther ist:

	Theorie für $C_{10}H_7OCH_3$		Versuch	
C_{11}	132	83.54	83.70	83.21
H_{10}	10	6.33	6.75	6.81
O	16	10.13		
	158	100.00		

Das Naphtanisol ist frisch destillirt ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, welches allmählich erst gelb, dann bräunlich wird und namentlich in ätherischer Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen beider Ingredienzien ausscheidet. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist es leicht, in Wasser nicht löslich, aber mit Wasserdämpfen

leicht flüchtig. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150° wird es in α-Naphtol und Chlormethyl, jedoch unter ziemlich starker Verharzung, gespalten.

Man erhält 75—80 pCt. der theoretischen Ausbeute, und es vollzieht sich also zum grössten Theile folgende Umsetzung:

$$C_{10}H_7NH_2 + CH_3OH = H_3N + C_{10}H_7OCH_3.$$

In der That enthält die salzsaure Flüssigkeit neben Spuren von unverändertem Naphtylamin grosse Mengen von Ammoniak; zugleich verläuft aber noch eine Nebenreaktion, wie aus dem Auftreten von Methyläther und von Naphtol hervorgeht; letzteres lässt sich nämlich in der zum Ausschütteln verwandten Natronlauge in nicht unbedeutenden Mengen nachweisen, und zeigt gereinigt den Schmp. 94° und den Sdp. 278—280°. Die Bildung und das gleichzeitige Auftreten beider Körper erklärt sich dadurch, dass das Zinkchlorid einen Theil des Methylalkohols in Methyläther und Wasser zerlegt, und dass letzteres bei der hohen Temperatur das Naphtylamin partiell in Ammoniak und Naphtol verwandelt.

Die nahe liegende Vermuthung, dass andere Alkohole und auch Phenole in gleicher Weise mit Naphtylamin reagiren würden, hat sich nicht bestätigt. Bei der Anwendung von Aethylalkohol zeigen die Röhren beim Oeffnen einen enormen Druck und ihr Inhalt ist fast vollständig verharzt; doch lässt sich, am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen, eine kleine Menge einer Flüssigkeit isoliren, die annähernd den Siedepunkt des Naphtyläthyläthers, 272°, besitzt. Zweifellos wird hier der Alkohol durch das Zinkchlorid in Aethylen und Wasser gespalten, ehe er mit dem Naphtylamin in Reaktion treten kann. Ohne Gegenwart des Zinkchlorides findet übrigens in diesem wie in obigem Falle keine Einwirkung statt.

Gelegentlich sei noch angefügt, dass sich das Dimethylnaphtylamin analog dem Dimethylanilin durch Erhitzen des trockenen Hydrochlorates mit Methylalkohol auf 180° ziemlich glatt erhalten lässt. Der nach der Reaktion in zwei Flüssigkeitsschichten getheilte Röhreninhalt zeigt durch den beim Oeffnen auftretenden, starken Druck und das heftige Aufkochen die Gegenwart von viel Methyläther an; ausserdem lässt sich neben einer geringen Menge Harz etwas Naphtol und Ammoniak nachweisen, so dass auch hier die oben angedeutete Nebenreaktion sich abspielt. Das durch Natronlauge abgeschiedene und mit Aether ausgeschüttelte Dimethylnaphtylamin zeigt schon bei der ersten Destillation fast genau den Siedepunkt 267° und erweist sich auch sonst durch alle Eigenschaften mit dem durch die Einwirkung von Methyljodid erhaltenen identisch.

335. A. W. Hofmann: Umwandlungen des Schwefelcyanmethyls unter dem Einflusse erhöhter Temperatur.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIII.]

Vorgetragen vom Verfasser.

Schon ist mehr als ein halbes Jahrhundert dahingeeilt, seit durch Wöhler's ewig denkwürdige Ueberführung des Ammoniumcyanats in Harnstoff die Schranke zwischen der anorganischen und organischen Chemie gefallen ist, und noch sind die Versuche, auf welche diese Ueberführung naturgemäss hindeutet, weit davon entfernt, alle angestellt zu sein. Ueber einen solchen Versuch, der in der That so nahe liegt, dass ich lange zweifelhaft war, ob er nicht schon ausgeführt sei, will ich im Folgenden berichten.

Wenn man an die häufige Condensation der Isocyansäureäther zu Isocyanursäureäthern denkt, wie sie von Wurtz beobachtet worden ist, an den ähnlichen Uebergang der Cyansäureäther in die entsprechenden Cyanursäureverbindungen und die Umwandlung dieser letzteren in die isomeren Isoverbindungen — sie erfolgt in der Methylreihe schon beim gelinden Erwärmen über den Schmelzpunkt[1]) —, wenn man sich endlich daran erinnert, dass die Processe, in denen man die Bildung von Allylsulfocyanat erwarten sollte, stets fast nur Allylsenföl liefern und dass das von Billeter[2]) auf Umwegen dargestellte Sulfocyanat schon bei der Destillation fast vollständig in Senföl übergeht, so erscheint es fast befremdlich, dass die Einwirkung der Wärme auf die gewöhnlichen Sulfocyansäureäther, welche sich durch die Leichtigkeit ihrer Darstellung auszeichnen, noch nicht studirt worden ist.

Meine bisherigen Versuche betreffen ausschliesslich das Methylsulfocyanat, welches sich durch Destillation äquivalenter Mengen von Kaliumsulfocyanat und methylschwefelsaurem Kalium schnell und in reichlicher Menge darstellen lässt. Es werden zum wenigsten 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Methylsulfocyanat kann in geschlossenem Rohr geraume Zeit auf 100° erhitzt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Eine solche erfolgt auch nicht bei erheblich gesteigerter Temperatur, selbst nicht bei 150—160°. Erhitzt man aber auf 180—185°, so lässt sich eine Veränderung schon nach wenigen Stunden erkennen; die ursprünglich farblose Flüssigkeit hat eine gelbe Färbung angenommen und beginnt bereits, obwohl nur spärlich, Krystalle abzusetzen.

---

[1]) Hofmann und Olshausen, diese Berichte III, 269.
[2]) Billeter, diese Berichte VIII, 486.

Hat die Digestion bei der angegebenen Temperatur 5 bis 6 Stunden angedauert, so ist die Flüssigkeit tiefbraun geworden, und dem Ansehen nach wenigstens zur Hälfte, in eine braune Krystallmasse verwandelt. Geht man nur wenig über die genannte Temperatur hinaus, so enthalten die Röhren nach dem Erkalten keine Flüssigkeit mehr, sondern sind mit einer braunen, scheinbar amorphen Masse angefüllt. Man ist also, um die gedachten Krystalle zu gewinnen, auf ein verhältnissmässig beschränktes Temperaturintervall angewiesen. Innerhalb desselben aber erfolgt die Bildung der Krystalle in erwünschter Regelmässigkeit.

Die bei 180° digerirten Röhren enthalten kein gespanntes Gas. Giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, so erkennt man alsbald an dem charakteristischen, heftigen Geruch derselben und an der thränenreizenden Wirkung ihres Dampfes, dass sich ein Theil des Methylsulfocyanats in Methylsenföl umgewandelt hat:

$$H_3C - S - C \equiv N = H_3C - N = C = S.$$

Wird die braune Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht ein farbloses Destillat über, während in der Retorte ein braunes Liquidum zurückbleibt, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Bildung von Mehylsenföl wird auch alsbald durch die Erniedrigung des Siedepunktes angedeutet. Die vor dem Erhitzen constant bei 132° siedende Flüssigkeit fängt jetzt schon bei 118° an zu sieden und die grösste Menge ist übergegangen, ehe der Siedepunkt auf 125° gestiegen ist.

Es ist nicht ganz leicht aus der niedrig siedenden Fraction das Senföl im absolut reinen Zustande abzuscheiden, da ihm eine kleine Menge einer bei nahe zu derselben Temperatur siedenden Flüssigkeit, wahrscheinlich Methyldisulfid $(CH_3)_2 S_2$, beigemischt ist, ganz abgesehen davon, dass etwas Methylsulfocyanat unverwandelt geblieben ist. Man kann die Flüssigkeit in einem geeigneten Apparat, der von einer Kältemischung umgeben ist, erstarren lassen und ohne sie aus der Kältemischung herauszunehmen, mit der Pumpe absaugen. Verflüssigt sich der weisse Krystallkuchen noch wieder bei gewöhnlicher Temperatur, so muss die Operation wiederholt werden. Das so erhaltene Senföl stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem nach dem früher von mir angegebenen Verfahren [1]) gewonnenen überein. Zweckmässiger benutzt man das noch mit dem Oele verunreinigte Senföl zur Darstellung des Methylsulfoharnstoffs. Uebergiesst man das rohe Oel mit starker wässeriger Ammoniakflüssigkeit, so erhitzt sich die Mischung zumal beim Schütteln bis nahe zum Siedepunkt. Nach dem Erkalten hat sich auf dem Boden des Gefässes eine Oelschicht angesammelt, welche von dem Ammoniak nicht weiter angegriffen wird. Sie bleibt zurück, wenn man die Flüssigkeit auf ein benetztes Filter wirft und

[1]) Hofmann, Diese Berichte I, 172.

hat nunmehr den Geruch nach Senföl vollständig verloren. Wird das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, bis kein Wasser und kein Ammoniak mehr weggeht, so erstarrt es beim Erkalten zu einer in grossen prachtvollen Krystallen anschiessenden Masse von Monomethylsulfoharnstoff.

Viel leichter gelingt es die braunen Krystalle zu reinigen, von denen die senfölhaltige Flüssigkeit abgegossen wurde. Sie werden auf Papier geworfen und nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht, welcher sie nur spurenweise löst, aber einen Theil des Farbstoffs, obwohl nicht allen, wegnimmt. Der neue Körper löst sich weder in verdünnten Säuren noch Alkalien, wohl aber in heissem Eisessig. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten ziemlich gut ausgebildete Krystalle ab, welche aber immer noch röthlichbraun gefärbt sind. Ganz farblose Krystalle können durch Sublimation erhalten werden, nicht aber ohne dass hierbei eine kleine Menge des Körpers verkohlt. Diese Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 188°, welcher sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht weiter ändert. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel des Schwefelcyanmethyls:

$$C_2 H_3 NS.$$

		Theorie		Versuch	
C_2	24	32.88	32.44	—	—
H_3	3	4.11	4.23	—	—
N	14	19.18	—	19.23	—
S	32	43.83	—	—	43.53
	73	100.00.			

Die Schwefelbestimmung in diesem Körper bietet einige Schwierigkeit. Selbst nach längerem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohr ist nur ein kleiner Theil seines Schwefelgehaltes in Schwefelsäure übergegangen. Es bildet sich eine Sulfosäure, wahrscheinlich Methylsulfosäure (methylschwefelige Säure), wie sie ja auch bekanntlich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Methylsulfocyanat entsteht. Die Schwefelbestimmung gelingt aber leicht, wenn man einen analogen Weg einschlägt, wie ich ihn bei der Phosphorbestimmung in den Phosphinen betreten habe [1]). Man verdampft einen Theil der Salpetersäure und übersättigt den Rest mit Natriumcarbonat, verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockene und erhitzt zum Schmelzen. Die Lösung der Schmelze enthält den ganzen Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsäure.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass die oben gegebene Formel nicht Ausdruck für die Moleculargrösse des Körpers ist. Schmelzpunkt und Siedepunkt — er liegt so hoch, dass er bisher

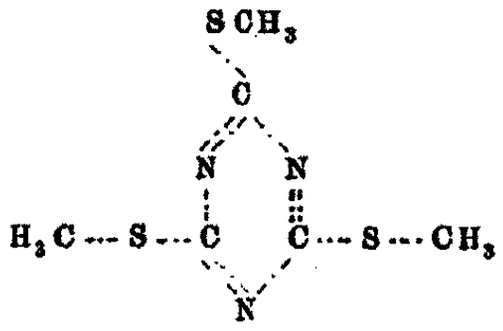
[1]) Hofmann, diese Berichte V, 104.

noch gar nicht genau bestimmt worden ist — weisen unzweideutig auf eine Polymerisation hin, und wenn man die Erfahrungen in der Sauerstoffreihe in Betracht nimmt, so wird man wohl nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man die Formel

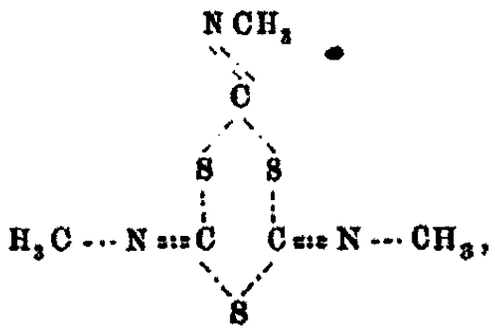
$$3\,C_2\,H_3\,N\,S = C_6\,H_9\,N_3\,S_3$$

gelten lässt, und es wirft sich nunmehr nur noch die Frage auf, ob die Krystalle das einfach polymerisirte Sulfocyanmethyl seien, oder aber, ob sich nicht diese in erster Linie gebildete Verbindung alsbald in den entsprechenden Isokörper verwandelt habe.

In Formeln ausgedrückt, war es der Körper



oder



welcher vorlag?

Für letztere Annahme schien in der That der schon angezogene leichte Uebergang bei den correspondirenden Sauerstoffverbindungen zu sprechen.

Der Versuch hat aber in unzweideutiger Weise zu erkennen gegeben, dass hier eine einfache Polymerisation stattgefunden hat.

Bei der Einwirkung des Wassers (der Salzsäure) bei hoher Temperatur musste aus der ersten Verbindung Methylmercaptan und Cyanursäure, aus der zweiten Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methylamin entstehen. Der Versuch hat gezeigt, dass die Reaction in dem zuerst angedeuteten Sinne verläuft.

Der neue Sulfocyanursäure-Methyläther zeigt ein in mehr als einer Beziehung bemerkenswerthes Verhalten. Namentlich ist die Einwirkung von Ammoniak nicht ohne Interesse. Mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 150° erhitzt, geht der Aether in eine in schönen, wohlausgebildeten Krystallen anschiessende Base über, welche mit den Säuren gute Salze bildet, und namentlich ein besonders schön krystallisirendes Platinsalz liefert.

Die Theorie lässt keinen Zweifel über die Körper, welche in dieser Reaction entstehen können, es empfiehlt sich aber, die Andeutungen der Theorie zunächst im Versuche zu prüfen.

Ich beabsichtige diese Untersuchung, bei welcher ich von Hrn. Dr. C. Schotten mit bekannter Geschicklichkeit unterstützt werde, weiter fortzusetzen.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber die Dampfdichte des Jodes von J. M. Crafts und F. Meier (*Bull. soc. chim. XXXIII, 501—505*), vgl. *diese Berichte XIII, 851.*

Gabriel.

Ueber die Kältemischungen, welche aus einer Säure und einem wasserhaltigen Salz erzeugt werden von A. Ditte (*Compt. rend. 90, 1163*). Es wird nachgewiesen, dass die Temperaturerniedrigung, welche beim Vermischen eines wasserhaltigen Salzes mit einer Säure hervorgebracht wird (z. B. von Glaubersalz mit Salzsäure u. s. w.) von einer Umsetzung herrührt ($Na_2SO_4 . 10H_2O + HCl = NaCl + NaHSO_4 + 10H_2O$) bei welcher wasserfreies Salz entsteht, so dass eine grosse Menge Hydratwasser, das vorher in festem Zustande sich befunden hatte, frei wird und sich verflüssigt. An diese Abhandlung knüpft Berthelot (*Compt. rend. 90, 1191*) eine Reihe von theoretischen Betrachtungen.

Pinner.

Ueber Kältemischungen, welche aus zwei krystallisirten Salzen gebildet werden von A. Ditte (*Compt. rend. 90, 1282*). Von der Thatsache ausgehend, dass die durch Vermischen einer Säure mit einem wasserhaltigen Salz entstehende Temperaturerniedrigung ihren Grund habe in der Umsetzung der beiden Stoffe zu einem wasserfreien Salz und der Verflüssigung des vorher festen Wassers, hat Verfasser versucht, Kältemischungen herzustellen durch Zusammenreiben zweier Salze, welche bei nahezu gleicher Bildungswärme (also ohne bemerkenswerthe Wärmetönung bei ihrer Umsetzung) sich in der Weise umsetzen können, dass Krystallwasser frei und flüssig wird. In der That entsteht beim Zusammenreiben von salpetersaurem Ammonium und Glaubersalz eine Temperaturerniedrigung von ca. 20°, von salpetersaurem Ammonium und phosphorsaurem Natrium eine solche von ca. 18°, von salpetersaurem Ammonium und Soda von ca. 25°.

Pinner.

Ein krystallisirtes Hydrat der Kieselfluorwasserstoffsäure von Kessler (*Compt. rend. 90, 1285*). Beim Einleiten von Fluorsilicium in concentrirte Flusssäure behufs Darstellung der Kieselflusssäure entstehen bei niederer Temperatur und genügender Concentration Krystalle, anscheinend von der Zusammensetzung $H_2SiF_6 + 2H_2O$, die äusserst hygroskopisch sind, bei 19° schmelzen, oberhalb des Schmelzpunktes sich zum Theil in HF und SiF_4 zersetzen, an der Luft dicke Nebel bilden und sehr hart sind.

Pinner.

Ueber die Verbindung der Thonerde mit Kohlensäure und Ammoniak von Max Barth (*Ann. Chem. 202, 372—375*). Wie schon früher wiederholt, wurde in dem aus Chloraluminium mit Ammoniumcarbonat erzeugten Niederschlag Kohlensäure und Ammoniak constatirt, aber bei verschiedenen Darstellungen die Zusammensetzung dieses Niederschlags schwankend gefunden, so dass er als ein Gemenge von Aluminiumhydrat und kohlensaurem Ammoniak-Aluminium aufzufassen wäre. Pinner.

Einwirkung der Säuren auf die Legirungen des Rhodiums mit Blei und Zink von H. Debray (*Compt. rend. 90, 1195—1199*). Iridium und Ruthenium legiren sich nicht mit Blei, dagegen erhält man aus Platin und Rhodium unter Wärme- und Lichtentwickelung krystallisirte Bleilegirungen. Bei stark überschüssigem Blei ist die Legirung leicht schmelzbar und leicht von verdünnter Salpetersäure angreifbar. Dieselbe hinterlässt bei der Platinbleilegirung ein feines Pulver, welches 11 pCt. Blei enthält und in Königswasser sehr leicht löslich ist. Dagegen hinterlässt die Rhodiumbleilegirung bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure kleine, glänzende Krystalle der Verbindung $PbRh_2$ und ausserdem eine schwärzliche, leicht durch Schlämmen oder durch Königswasser, von den Krystallen zu trennende Materie ohne Metallglanz, welche beim Erhitzen zunächst etwas Wasser verliert, dann bei 400° unter Entflammung und unter Entwickelung von Stickstoff und Stickstoffoxyden und Zurücklassung von unvollständig oxydirtem Blei und Rhodium sich zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist abhängig von dem Gehalt an Rhodium in dem ursprünglichen Bleikuchen und von der Dauer der Einwirkung der Salpetersäure auf den Rückstand. Sie enthält 63—66 pCt. Rh, 15—20 pCt. Pb, 2—3 pCt. Wasser und 15—17 pCt. Stickstoffoxyde, (Sauerstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wie in der Salpetersäure).

Wenn eine Legierung von Zink mit Rhodium, Iridium oder Ruthenium mit Salzsäure behandelt wird, um das überschüssige Zink zu entfernen, so hinterbleibt ein Rückstand, der bei der Rhodiumlegirung ca. 20 pCt. Zn enthält, beim Erhitzen auf 400° im leeren Raum lebhaft aufflammt, ohne Gas zu entwickeln und dann metallisches Aussehen annimmt. Wird dieser Rückstand ohne vorherige Erhitzung mit Salpetersäure behandelt, so löst sich etwas Zink und Rhodium, aber eine beträchtliche Menge Säure fixirt sich auf dem Rückstand, der dadurch explosiver wird und beim Erhitzen Stickoxyde entwickelt.

Diese Eigenthümlichkeit der Rhodiumblei- und der Rhodium-, Ruthenium- und Iridiumzinklegirungen wird der grossen Porosität der Legirungen zugeschrieben und die Bindung der Salpetersäure auf Capillarerscheinungen zurückgeführt. Pinner.

Organische Chemie.

Ueber eine Azosulfobenzolsäure v. Mahrenholtz und Gilbert (*Ann. Chem. 202, 331—340*) ist bereits von Limpricht in diesen Berichten (XI, 1044) mitgetheilt. Pinner.

Bemerkungen zu Vincent und Delachanal's Notiz über reines Cyanmethyl v. A. Gautier (*Bull. soc. chim. XXXIII, 515—517*). Verfasser weist auf die Uebereinstimmung seiner, vor 11 Jahren gemachten Beobachtungen mit denjenigen der genannten beiden anderen Forscher hin. Gabriel.

Dissociation des Butylchloralhydrats von R. Engel und Moitessier (*Compt. rend. 90, 1075—1077*). Verfasser haben gefunden, dass Butylchloralhydrat sich schon beim Schmelzen in Wasser und Butylchloral dissociirt, so dass es sich in zwei Schichten theilt und dass die Dampfdichte desselben $= C_4H_5Cl_3O + H_2O$ ist. Pinner.

Bereitung von neutralem Schwefelsäureäther v. A. Villiers (*Compt. rend. 90, 1291*). Bei sehr langsam geleiteter Destillation einer Mischung von absolutem Alkohol (200 g) mit drei Volumen concentrirter Schwefelsäure entsteht der neutrale Schwefelsäureäther $(C_2H_5)_2SO_4$ (25—30 g). Der Aether destillirt bei einem Druck von 45 mm bei 120.5°, bei 40 mm Druck bei 118°, bei 35 mm Druck bei 115.5° und bei 31 mm Druck bei 113.5°. Er krystallisirt und schmilzt bei —24.5°. Bei der Destillaltion von Aethylschwefelsäure mit Alkohol im Vacuum entsteht kein Schwefelsäureäther, nur gewöhnlicher Aether. Pinner.

Ueber Verbindungen der Alkohole mit Baryt und Kalk und deren Zersetzungsprodukte, welche beim Erhitzen entstehen v. A. Destrem (*Compt rend 90, 1213*). Die Alkohole liefern leicht Verbindungen mit Aetzbaryt und Aetzkalk, wenn man die Componenten in geschlossenem Rohr auf 150—175° erhitzt. Bei 300° zersetzt sich die Barytverbindung des gewöhnlichen Alkohols unter Entwickelung fast gleicher Volume Aethylen und Wasserstoff, die Barytverbindung des Amylalkohols giebt Amylen und Wasserstoff. Dagegen liefert die Kalkverbindung der Alkohole Wasserstoff und ein aromatisch riechendes, noch nicht untersuchtes Oel. Das Glycerin wird, wenn man es, mit Baryt oder Kalk zum Brei angerührt, auf 50° erwärmt, flüssig, dann unter beträchtlicher Wärmeentwickelung fest, schliesslich zu einer körnigen Masse. Beim Erhitzen der entstandenen Kalkverbindung entwickelt sich Wasser, Wasserstoff und eine zwischen 75—210° siedende Flüssigkeit, die bei oberflächlicher Rektification Fraktionen liefert, welche mit Natrium, mit Brom und mit Baryt sich verbinden und mit Jodphosphor Jodide geben. Sie scheint ein Ge-

menge ungesättigter Alkohole zu sein. Der bei 160—170° siedende Antheil gab Zahlen, welche nahezu der Formel $C_{10}H_{20}O$ entsprechen.

Pinner.

Neue Synthese von Kohlenstoffsäuren von A. Geuther (gemeinschaftlich mit Fröhlich und Loos) (*Ann. Chem. 202, 288—331*). Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Natriumalkoholate der niederen Alkohole bei hoher Temperatur entstehen entsprechend der Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natriumhydrat die Säuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B. $CO + C_2H_5ONa = C_3H_5O_2Na$. Dagegen entstehen durch die Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Alkoholate der höheren Reihen, z. B. auf Natriumamylat, substituirte Säuren derselben Reihe (z. B. substituirte Valeriansäuren). Diese Reaktion ist abhängig von der Gegenwart der Salze dieser Säuren, die unter dem Einfluss des Natriumhydrats entstehen, so dass das Kohlenoxyd mit dem NaO des Alkoholats und Wasserstoff aus dem Salz der Säure CHO_2Na bildet, während andererseits an die Stelle des Wasserstoffs der Alkylrest eintritt, z. B.

$$C_5H_8(C_5H_{11})O_2Na.$$

Jedoch tritt der Alkylrest nicht immer unverändert ein, sondern erst, nachdem er noch 2H verloren und sich so in einen wasserstoffärmeren Rest umgewandelt hat. Kohlenoxyd über trockenes und auf 190° erhitztes Natriumäthylat geleitet, liefert neben ameisensaurem und propionsaurem Salz viel Acetat, dagegen bei 160° viel weniger Acetat und mehr Propionat. Beim Natriummethylat entsteht bei 160° vorwiegend ameisensaures Salz, wenig Acetat. Natriumamylat lieferte bei 230° fast nur Valeriansäure, bei 160—165° dagegen neben dieser eine bei 268—270° siedende Säure $C_{10}H_{18}O_2$, in keinem Falle aber Capronsäure. Um die letzterwähnte Reaktion und namentlich um die Bedingungen, welche die Bildung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ veranlassen, aufzuklären, wurden folgende Versuche ausgeführt: 1) ameisensaures und valeriansaures Natrium wurden mit einander auf 160° erhitzt und nach der Zersetzung lediglich dieselben Säuren wiedergefunden; 2) ameisensaures Natrium mit Natriumamylat auf 160° erhitzt, lieferte eine geringe Menge zwischen 180—250° siedender Säure, also war ausser Valeriansäure eine höher siedende Säure entstanden; 3) Kohlenoxyd über ein auf 160° erhitztes Gemenge von Natriumamylat und Natriumhydrat geleitet, lieferte ausser Amylalkohol ein bei 208—209° siedendes Oel $C_{13}H_{26}O$ (Butylvaleron) oder wahrscheinlicher $C_{14}H_{28}O$ (Amylvaleron) und eine bei 280—285° siedende Substanz $C_{14}H_{26}O$ (Amenylvaleron), vom specifischen Gewicht 0.836 bei 7°, ferner neben Valeriansäure, die bei 268—270° siedende Säure $C_{10}H_{18}O_2$ (Amenyl- oder Amylenvaleriansäure); 4) Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von valeriansaurem Natrium und Natriumamylat geleitet, lieferte dieselben beiden Ketone (Siedepunkt 209°, 280—285°), ferner dieselbe

Säure $C_{10}H_{18}O_2$, endlich aber eine schon bei früheren Versuchen, aber in zu geringer Menge beobachtete Säure, $C_{15}H_{26}O_2$ [Diamenylvaleriansäure $C_5H_8(C_5H_9)_2O_2$], welche bei 300—306° siedet. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumacetat und Natriumäthylat entsteht bei 205° in relativ grösster, immerhin aber kleiner Menge: 1) normale Buttersäure (Siedepunkt 160°); 2) eine Capronsäure vom Siedepunkt 190—195°, Diäthylessigsäure; 3) eine bei ca. 260° siedende Säure $C_{10}H_{14}O_2$, Triäthenylbuttersäure, endlich 4) eine feste, bei 166° schmelzende Säure $C_9H_{10}O_2$, Mesitylensäure. Ausser diesen Säuren wurden noch die Ketone aufgefunden: $C_9H_{18}O$, wahrscheinlich Propyldiäthylmethylketon, bei 180—190° siedend, und $C_{15}H_{24}O$, das Keton aus Diäthylessigsäure und Triäthenylbuttersäure, bei 280—300° siedend. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumacetat entstehen Ketone in kaum wahrnehmbarer Menge und auch Säuren höherer Reihen in nur geringer Quantität, die sich bei der Fraktionirung als aus Propionsäure und einer Säure $C_8H_{16}O_2$, Pentamethylpropionsäure, $C_2(CH_3)_5 . CO_2H$, bei 210—230° siedend, bestehend erwiesen. Auch das Zink wirkt bei hoher Temperatur auf ein Gemenge von Alkoholat und Salz einer organischen Säure und zwar wurde beim Erhitzen von Natriumalkoholat und Natriumacetat mit Zinkstaub auf 240—250° neben sehr geringen Mengen von Ketonen, Buttersäure, Diäthylessigsäure und Mesitylensäure erhalten. Beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumhydrat im Kohlenoxydstrom entstehen so gut wie keine Ketone und substituirte Säuren, dagegen wird viel Ameisensäure gebildet. Da Kohlenoxyd auf Natriumhydrat bei 160° lebhaft unter Bildung von ameisensaurem Salz einwirkt, wurde ein Gemisch von Aethylen und Kohlenoxyd über auf 180° erhitztes Natronhydrat geleitet, jedoch fast nur ameisensaures Salz erhalten, in sehr geringer Menge ein Salz, dessen Natriumgehalt geringer war als der des Natriumacetats (27 pCt. Natrium statt 28 pCt.), so dass eine minimale Quantität propionsaures Salz sich gebildet zu haben scheint. Von Natriumphenylat wurde Kohlenoxyd nicht absorbirt. Endlich wurde noch ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumvalerianat der Einwirkung des Kohlenoxyds unterworfen und aufgefunden: an Säuren: 1) Aethylisopropylsäure, $C_7H_{14}O_2$, Siedepunkt 220°; 2) vielleicht $C_{11}H_{18}O_2$, Siedepunkt 270—280°, nicht genügend constatirt; 3) Mesitylensäure; 4) $C_{13}H_{20}O_2$, Aethyltriäthenylisopropylessigsäure, Siedepunkt 280—300°; 5) $C_{23}H_{30}O_2$ über 360° siedend; an Ketonen: 1) $C_7H_{14}O$, Aethylisobutylketon, Siedepunkt 132—134°; 2) $C_{15}H_{30}O$, Siedepunkt 163—168°; 3) $C_{23}H_{42}O$, Siedepunkt 200 bis 210°; 4) $C_{27}H_{46}O$, Siedepunkt 240—260° und ein über 360° siedendes Keton.

Planer.

Notiz über Diäthylidenlactamidsäure von W. Heintz (*Ann. Chem. 202, 375*). Die von Erlenmeyer und Passavant vor Kurzem beschriebene (*Ann. 200, 129, diese Berichte XIII, 429*) α-Imidopropionsäure ist schon von Heintz (*Ann. 160, 35 und 165, 44*) eingehend studirt worden. Pinner.

Synthese der Citronensäure v. E. Grimaux und P. Adam (*Compt. rend. 90, 1052*). Aus Glycerin dargestelltes Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$ wurde durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in das symmetrische Dichloraceton $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ umgewandelt, dieses durch concentrirte Blausäure in Dichloracetoncyanhydrin $CH_2Cl.C(OH)<^{CN}_{CH_2Cl}$ und durch Verseifung des Letzteren durch Salzsäure in Dichloracetonsäure $CH_2Cl.C(OH)<^{CO_2H}_{CH_2Cl}$ übergeführt. Die durch Destillation im Vacuum und Ausziehen des Destillats mit Aether gewonnene Säure hinterbleibt nach Verjagung des Aethers als allmählich erstarrender Syrup und bildet dann durchsichtige, sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Blätter, schmilzt bei 90—92°, ist nicht destillirbar, sublimirt aber schon bei mässiger Wärme in kleinen Blättchen. Das Natriumsalz dieser Säure liefert beim Erhitzen mit 2 Molekülen Cyankalium in concentrirter Lösung ein Dicyanid, welches beim Verseifen mit Salzsäure Citronensäure liefert, die in jeder Beziehung mit der aus Citronen gewonnenen Säure identisch ist, so dass also die allgemein angenommene Constitution der Citronensäure

$$CO_2H.CH_2.C(OH)<^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$$

bestätigt ist. Pinner.

Darstellung der Malonsäure v. E. Bourgoin (*Compt. rend. 90, 1289*). Man erhält schnell und fast in theoretischer Menge Malonsäure nach folgendem Verfahren. 100 g Chloressigsäure werden in 200 g Wasser gelöst und mit Natriumbicarbonat (ca. 110 g) neutralisirt, alsdann 75 g reines, pulverisirtes Cyankalium hinzugefügt und nach eingetretener Lösung vorsichtig im Wasserbad erhitzt, wobei unter lebhafter Wärmeentwickelung plötzliches Aufkochen stattfindet. Nach beendeter Reaktion setzt man das doppelte Volumen concentrirter Salzsäure zu, trennt die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Chlorkalium, sättigt sie mit Salzsäuregas, saugt die Lösung von noch abgeschiedenem Chlorkalium und Chlorammonium ab, wäscht mit concentrirter Salzsäure nach, verdampft im Wasserbad und zieht mit Aether aus. Ausbeute ca. 90 g Malonsäure. Pinner.

Synthese des Biguanids v. R. Herth (*Wien. Akad. Ber. LXXX, II, 1078*). Dicyandiamid — aus Sulfoharnstoff entweder auf die gewöhnliche Weise mittels HgO dargestellt oder mittels ammoniakali-

scher Kupferlösung — wurde in einer mit Kupfersulfat gesättigten Ammoniakflüssigkeit von ca. 19 pCt. Gehalt ebenfalls bis zur Sättigung gelöst und ein mit dieser Lösung beschicktes, geschlossenes Rohr 12 Stunden auf 105—110° erhitzt. Bei langsamem Erkalten des Rohrs schieden sich rothe Krystalle aus, die mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung $C_4N_{10}H_{14}CuSO_4 + 3H_2O$. Die Ausbeute beträgt bei Wiederbenutzung der Mutterlaugen mindestens 67 %. Lässt man dieses Biguanidkupfersulfat einige Zeit in verdünnter Schwefelsäure gelöst stehen, so scheidet sich schwefelsaures Biguanid in wasserhellen Rhomboëdern aus. — Bei Anwendung von Kupferoxyd statt Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung bildet sich aus dem Dicyandiamid Biguanidkupfer, $C_2N_5H_6 . Cu . C_2N_5H_6 + 2H_2O$, in grossen, flachen Prismen; aus heissem Wasser umkrystallisirt, wird es in weissen Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. vom Gewicht des angewendeten Dicyandiamid. Durch Behandlung des Biguanidkupfers mit Säuren entstehen die Salze des Biguanids $C_2N_5H_7 . H_2SO_4 + H_2O$; $C_2N_5H_7 . 2HCl$; daraus das Platindoppelsalz $C_2N_5H_7 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$. Die Bildung des Biguanids aus Dicyandiamid erfolgt nach der Gleichung $C_2N_4H_4 + NH_3 = C_2N_5H_7$. Rathke, welcher das Biguanid in minimalen Mengen als Nebenprodukt beim Digeriren eines Gemisches von Schwefelharnstoff und sulfocyansaurem Guanidin mit Phosphorchlorid oder mit Brom erhalten hat (Berichte XII, 776), nimmt es aus gleichen Molekülen Guanidin und Cyanamid entstanden, an. Schotten.

Ueber die Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure v. W. Balentine (*Ann. Chem. 202, 351—360*). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Hydrazosulfobenzolsäure oder besser deren Kaliumsalzlösung scheidet sich eine Diazoverbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$ aus, die schwer löslich in kaltem Wasser und in Weingeist, leicht löslich in warmem Wasser ist und daraus in rhombischen, schmutzig weissen, allmählich braun werdenden Tafeln krystallisirt, bei 93—94° verpufft, an der Luft Wasser und Stickstoff verliert und beim Erwärmen auf 90° unter Verlust des Wassers und Stickstoffs in ein braunes, amorphes, nur in kaustischen Alkalien lösliches Pulver $C_{12}H_{10}S_2O_8$ (?) übergeht. Auch beim Kochen mit Weingeist unter Ueberdruck verwandelt sich das Diazoprodukt, ohne dass Aldehydgeruch auftritt, in eine amorphe, gelblich bis braun gefärbte gelatinöse Masse, die ebenfalls nur in Aetzalkalien löslich ist. Dampft man die durch Einleiten von salpetriger Säure in hydrazosulfobenzolsaures Kalium erhaltene gelbe Lösung ein, so krystallisirt saures dinitrosulfophenolsaures Kalium, aus welchem durch Schwefelsäure die freie Sulfonsäure $C_6H_2(NO_2)_2OH . SO_3H + 3H_2O$ in schief rhombischen, grünlich gefärbten Prismen erhalten

werden kann. Ausser dem sauren und neutralen Kaliumsalz wurden noch das Barium- und das Bleisalz dargestellt. Pinner.

Ueber die Dibrom- und Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure v. O. Jordan (*Ann. Chem. 202, 360—371*). Durch Eintropfenlassen von Brom in mit Wasser übergossene, fein gepulverte Hydrazosulfobenzolsäure entsteht ein Gemenge von Di- und Tetrabromhydrazosulfobenzolsäure. Die von noch unveränderter Hydrazoverbindung abfiltrite Lösung scheidet nach dem Concentriren die Tetrabromsäure aus. Diese krystallisirt in farblosen, vielflächigen Tafeln mit $4H_2O$, die langsam verwittern, oder in weissen, leicht verwitternden Nadeln mit $2H_2O$, ist leicht in Wasser, schwerer in Weingeist und Aether löslich, färbt sich am Sonnenlicht braun und zersetzt sich bei 170°. Das saure Ammoniumsalz $C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6NH_4 + 2H_2O$ bildet fast farblose Krystallkrusten, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, sehr schwer in Weingeist löslich. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_6Br_4N_2 . S_2O_6K_2 + 3H_2O$, bildet schwach gefärbte, leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösliche Krusten, das saure Salz, $C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6K + \frac{1}{2}$ oder $+ 3H_2O$, ist schwerer in kaltem Wasser, kaum in Weingeist löslich. Das Bariumsalz, $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6Ba + 2$ oder $+ 6H_2O$ ist sehr leicht löslich. Das Calciumsalz krystallisirt mit $4\frac{1}{2}H_2O$, das Bleisalz mit $6H_2O$, das Silbersalz mit $2\frac{1}{2}H_2O$, das saure Silbersalz mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Das Chlorid der Säure konnte nicht dargestellt werden. Die Diazoverbindung scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalte Lösung der freien Säure als gelber Krystallbrei aus. Durch Natriumamalgam wird der Hydrazoverbindung kein Brom entzogen, dagegen zerlegt sich das Silbersalz derselben beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Bromsilber und Dibrombydrazosulfobenzolsäure. Diese letztere Säure

$$C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6 + H_2O$$

findet sich auch in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung der vierfach gebromten Säure und wird durch Ueberführen in das Bleisalz gereinigt. Sie bildet feine, weisse, leicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether lösliche Nadeln. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt mit $1H_2O$ in kleinen, fächerförmig gruppirten, in Wasser leicht löslichen Tafeln, das saure Salz mit $2H_2O$, das neutrale Bariumsalz enthält $5H_2O$, das Calciumsalz $3H_2O$, das Bleisalz $4H_2O$. Diese drei Salze sind schwer in kaltem Wasser löslich. Das Silbersalz enthält $3\frac{1}{2}H_2O$ und ist leicht löslich. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 220°, zum Theil unter Abscheidung von Bromsilber und von metallischem Silber. Das Chlorid konnte nicht erhalten werden. Pinner.

Ueber eine Azoxysulfobenzolsäure v. C. Brunnemann (*Ann. Chem. 202, 340—350*) ist zum grössten Theil bereits von Limpricht

(in *diesen Berichten XI, 1044*) mitgetheilt. Nachzutragen wäre, dass die aus der sog. Hydrazosulfobenzolsäure (vielleicht Benzidindisulfonsäure? — P.) durch salpetrige Säure erhaltene Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser Sulfphenolsäure liefern soll, deren Bariumsalz, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Ba + 2H_2O$, schwach gelbliche, leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösliche Prismen oder Nadeln, und deren Kaliumsalz, $C_6H_4OH.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, sechsseitige, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Tafeln bildet und deren Salze mit Eisenvitriol Violettfärbung geben. Durch Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde Chinongeruch wahrgenommen und daraus auf die Parastellung der Seitenketten geschlossen (die Azoxyverbindung war aus Metanitrobenzolsulfonsäure bereitet). Beim Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure wurde aus dieser Phenolsulfonsäure eine Dinitrophenolsulfonsäure gewonnen, deren neutrales Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2OKSO_3K + 2H_2O$, in rothen, rhombischen Prismen, und deren saures Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2OHSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, in gelblichen, rhombischen Prismen krystallisirt. Pinner.

Ueber Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei von C. Böttinger (*Ann. Chem. 202, 269—288*). Das Phlobaphen der Eichenrinde wurde in der Weise dargestellt, dass mit Aether erschöpfte Gerberlohe mit heissem Weingeist ausgezogen und der Rückstand der weingeistigen Lösungen wiederholt zur Entfernung der Gerbsäure mit heissem Wasser behandelt wurde. Der nicht gelöste Theil wurde wieder mit Weingeist ausgezogen und die verdampften weingeistigen Lösungen mit Wasser behandelt. Das bei der Zersetzung der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker entstehende Eichenroth wird vom Verfasser als identisch mit Phlobaphen erklärt. Es ist ein röthlich braunes, klümpiges Pulver, beim Erhitzen unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle sich zersetzend, in reinem Zustande unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, dagegen ziemlich löslich in Lösungen der Eichengerbsäure, unlöslich in Soda- und Tanninlösung, wenig in kochendem Phenol und Kreosot und heissem Glycerin löslich und beim Kochen mit Wasser, stärker noch beim Kochen mit Weingeist aufquellend. In Alkalien löst es sich mit rothbrauner Farbe und absorbirt in diesen Lösungen Sauerstoff aus der Luft. Beim anhaltenden Kochen mit Alkalien erleidet es eine partielle Zersetzung. Durch Eisenchlorid wird es geschwärzt, durch oxydirende Substanzen völlig verbrannt, beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es fast nur brennbare Gase, beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure, Essigsäure und geringe Mengen einer phenolartigen Substanz (nach Grabowski Protocatechusäure und Phloroglucin). Seine Zusammensetzung wird als $C_{14}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ angenommen und ihm die Constitution $C_6H_2(OH)_2 \langle \overset{CO}{O} \rangle C_6H_2(OH).CH_3$ zugetheilt. Es

liefert nämlich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° ein Triacetylderivat $C_{14}H_7O_6(C_2H_3O)_3$, eine braune, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlösliche, aber schon durch längeres Kochen mit Wasser verseifbare Substanz, und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130° ein Tribenzoat, eine grauschwarze, noch leichter zersetzbare Substanz. Mit rauchender Salzsäure auf 180 bis 230° erhitzt, spaltet das Phlobaphen Kohlensäure ab. Zugleich wurde durch Erhitzen von Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf 160—180° eine intensiv schwarze, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz erhalten, welche durch Waschen mit heissem Wasser, Auflösen in Natronlauge und sofortiges Fällen mit Salzsäure gereinigt, eine zwischen $C_{12}H_6O_3$ und $C_{12}H_8O_4$ liegende Zusammensetzung zeigte, also Pyrogallolanhydrid war und die thierische Haut in schwarzes Leder umwandelte. Der aus der Eichengerbsäure neben Eichenroth, mit welchem übrigens die erwähnten Versuche ebenfalls und stets mit demselben Resultat wie beim Phlobaphen unternommen worden sind, entstehende Zucker schied nach langem Stehen glänzende Krystalle ab, die sich als Quercit erwiesen. Schliesslich wurde constatirt, dass der aus lohgarem Leder mittelst 4procentiger Sodalösung extrahirte Gerbstoff aus einem Gemenge von Gerbsäure und Phlobaphen besteht, also beide sich in gleicher Weise beim Gerbungsprocess betheiligen. Pfaner.

Ueber die Gelose v. Porumbaru (*Compt. rend. 90, 1081—1083.*) (Vergl. *diese Ber. XIII, S. 1141*). Nach Verfasser hat die Gelose die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser in eine beim Erkalten nicht mehr gelatinirende Substanz, welche alkalische Kupferlösung reducirt, verwandelt. Beim Erhitzen auf 150—160° geht die Gelose in eine in Wasser unlösliche Ulminsubstanz und in eine zuckerähnliche Verbindung über, welche linksdrehend ist, alkalische Kupferlösung reducirt, nicht gährungsfähig ist und $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zusammengesetzt ist. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gelose bei 100° in ein Ulminprodukt und eine in langen Nadeln krystallisirende, in Weingeist lösliche, nicht gährungsfähige Substanz $C_6H_{10}O_5$ übergeführt. Pfaner.

Ueber das Glycyrrhizin von J. Habermann (*Wien. Akad. Ber. 80, 731*). Nach Gorup-Besanez (*Ann. Chem. 118, 241*) soll das Glycyrrhizin (siehe *diese Ber. XII, 2102*) durch Kochen mit Säuren in ein braungelbes Harz (Glycyrretin) und Zucker zerfallen. Dem gegenüber findet Habermann, dass bei der Spaltung des Glycyrrhizins nicht Zucker, sondern eine der Zuckersäure isomere Säure, die Parazuckersäure, auftritt: Wenn glycyrrhizinsaures Ammoniak in 50 Theilen Wasser gelöst mit seinem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Schwefelsäure in einer Retorte am Rückflusskühler gekocht wird,

während man zur Vermeidung des Stossens Luft einleitet, so erfolgt im Laufe von 8 Stunden vollständige Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Glycyrrhizin}}{C_{44}H_{63}NO_{18}} + 2H_2O = \underset{\text{Glycyrretin}}{C_{32}H_{47}NO_4} + 2\underset{\text{Parazuckersäure}}{C_6H_{10}O_8}.$$

Um die Parazuckersäure aus der sauren Flüssigkeit zu gewinnen, wird letztere mit Bariumcarbonat gesättigt, concentrirt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag von rohem, saurem parazuckersaurem Baryt wird noch 8—10 mal aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt. So gereinigt stellt er ein schwach gelbliches Pulver dar, aus welchem durch Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdunsten der schwefelsäurefreien Lösung zuletzt im Vacuum die Parazuckersäure als brauner Syrup erhalten werden kann. Die Säure reducirt Fehlings Lösung und bildet zwei Reihen von Salzen. Es wurden dargestellt: Saures parazuckersaures Kali (amorphe Masse); saurer parazuckersaurer Kalk (amorph, in Wasser löslich, durch Alkohol fällbar); saures, parazuckersaures Cadmium (in Wasser lösliche durch Alkohol fällbare, klebrige Masse); neutraler parazuckersaurer Baryt (aus der wässerigen Lösung des sauren Salzes durch Barytwasser als amorpher, hellgelber Niederschlag fällbar). — Das Glycyrretin wurde gereinigt, indem seine Lösung in heissem Eisessig bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene weisse Pulver abfiltrirt wurde. Ein anderes Reinigungsverfahren besteht darin, dass seine verdünnte alkoholische Lösung mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Eisessig und Wasser wie oben behandelt wird. So gereinigt stellt es ein weisses, fedrigkrystallinisches Pulver dar, unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, bei 200° schmelzend, nicht unzersetzt flüchtig. Entgegen den Angaben von Weselsky und Benedict (*diese Ber. IX, 1158*) konnte durch Schmelzen mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure nicht abgespalten werden. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C_{32}H_{49}NO_4$ entsprechend gefunden, jedoch führte die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte der Glycyrrhizinsäure zu der oben gegebenen Zersetzungsgleichung, daher als wahrscheinlichere Formel für das Glycyrretin $C_{32}H_{47}NO_4$ angenommen wird. — Mit Acetylchlorid erwärmt, bildet Glycyrretin bei 217° schmelzendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Eisessig lösliches Diacetylglycyrretin, in concentrirter, kalter Salpetersäure gelöst Mononitroglycyrretin (löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser). Durch Bromiren in Eisessiglösung entsteht Tetrabromglycyrretin. — Durch Oxydation des Glycyrretins in Eisessiglösung mittelst Chromsäure oder Permanganat und Ausschütteln mit Aether wurde eine harzartige

Substanz von der Zusammensetzung $C_{39}H_{47}NO_6$ erhalten. — Aus den Mutterlaugen von der Reinigung des glycyrrhizinsauren Ammoniaks wurde in Aetheralkohol lösliches, amorphes Glycyrrhizinbitter, $C_{36}H_{57}NO_{13}$ gewonnen. — In den Eisessiglaugen von der Reinigung des glycyrrhizinsauren Ammoniaks wurde endlich noch ein Harz gefunden, welches mit Kali geschmolzen Paroxybenzoësäure lieferte. Mit diesem Harze dürfte das Glycyrretin von Weselsky und Benedict verunreinigt gewesen sein, wodurch es erklärlich wird, dass diese Forscher in der Kalischmelze Paroxybenzoësäure nachweisen konnten. Mylius.

Ueber das Saccharin v. E. Peligot (*Compt. rend. 90. 1141*). Bei der Fortsetzung der Untersuchung über diese sowohl aus Kalkglucosat als auch aus Kalklevulosat entstehende, schön krystallisirende Substanz, $C_{19}H_{32}O_{11}$ (vergl. *diese Ber. XIII, 196*) wurde gefunden, dass dieselbe stets rechtsdrehend (93° 5′, gewöhnlicherr Zucker 67° 18′) und relativ sehr beständig ist. Sie ist nicht in Gährung zu versetzen, verflüchtigt sich fast ohne Zersetzung, reducirt nicht Fehling'sche Lösung auch nach längerem Kochen, wird auch nach 20 Minuten langem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in reducirenden Zucker übergeführt, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine Zuckerschwefelsäure und wird von concentrirter Kalilauge auch in der Hitze nicht angegriffen, giebt aber damit eine Verbindung. Von Kaliumpermanganat wird das Saccharin zu Kohlensäure und Wasser verbrannt und durch sehr concentrirte Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Man kann die Salpetersäure benutzen, um die leichter oxydirbare Glucinsäure und Zuckersäure aus den Mutterlaugen des Saccharins zu entfernen und so die letzten Reste desselben in reinem Zustande zu erhalten, wenn man die heissen Mutterlaugen mit kleinen Mengen Salpetersäure oxydirt und das beim Concentriren der Flüssigkeit auskrystallisirende Gemenge von Oxalsäure und Saccharin durch Kreide von einander trennt. Schliesslich wird erwähnt, dass das Saccharin aus Kalklevulosat leichter erhalten wird als aus Kalkglucosat. Es ist wahrscheinlich in manchen Rohzuckern enthalten und das anormale Drehungsvermögen mancher Zucker vielleicht seiner Gegenwart zuzuschreiben. Pinner.

Analytische Chemie.

Ueber eine schwarze Substanz aus Schwefel von H. Chapman Jones (*Chem. News 41, 244*). Wenn Schwefel beliebiger Herkunft verbrannt wird, so bleibt stets ein schwarzer Rückstand, welcher erst bei Rothgluth verschwindet. Diese schwarze Substanz, etwa

0.05 pCt. des verbrannten Schwefels, wird durch Reagentien nicht angegriffen, ausser durch schmelzenden Salpeter. (Vergl. Cross, *Berl. Akad. Ber. 1879, 788.*) Mylius.

Ueber den Einfluss der Ueberschmelzung auf den Molecularzustand des cupellirten Goldes von A. D. van Remsdijk (*Chem. News 41, 266*). Wenn bei den mit Blei oder Wismuth cupellirten Goldproben die Erscheinung des Strahlens („Flashing", siehe diese *Berichte XIII, 936*) nicht eintritt, die Erstarrung also erfolgt, wenn die Probe nur wenig unter ihren Schmelzpunkt erkaltet ist, so ist das Metall bröcklig, jedenfalls viel weniger ductil als wenn das Strahlen stattgefunden hat. Dies kann beim nachherigen Ausplatten des Korns zu Verlusten führen. Da nun das Ueberschmelzen durch einen Gehalt an Osmiumiridium verhindert wird, so erhält man bei Anwesenheit desselben ein Korn von mangelhafter Dehnbarkeit. Um dennoch, auch dann wenn das Strahlen nicht eintreten will, ein dehnbares Korn zu erhalten, soll man dasselbe in einer neuen Kapelle abermals zum Schmelzen bringen und auf das flüssige Metall 10 pCt. seines Gewichts Kupferchlorid werfen. Dadurch werden die Metalle, welche die Ductilität des nicht strahlenden Korns hindern, Blei und Wismuth, als Chloride entfernt und man erhält nach dem Erkalten, in Folge der Anwesenheit von Iridium ohne Strahlen, ein völlig geschmeidiges Korn. Mylius.

Zerstörung von Zinkbehältern und Angriff auf Bleiröhren durch Wasser von H. Rocques (*Bull. soc. chim. XXXIII, 499—501*). Zink, Blei (und Kupfer) werden von gewöhnlichen oder salzhaltigen (Chloride und Bicarbonate) Wassern sehr langsam angegriffen, die Einwirkung ist lebhafter, wenn gleichzeitig mehrere Metalle vorhanden sind, weil alsdann ein elektrischer Strom erregt wird; stickstoffhaltige Substanzen (Ammoniak) beschleunigen die Corrosion, besonders des Zinkes; der Angriff auf die Metalle erfolgt besonders heftig bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff. In einigen Schlammabsätzen, die sich in wassergefüllten Zinkgefässen gebildet hatten, fanden sich 5 resp. 11.56 pCt. Zn, 2.01 resp. 5.85 pCt. Pb neben Spuren von Kupfer.

Wasserdurchströmte Bleiröhren zeigten einen weissen, hauptsächlich aus Bleicarbonat bestehenden, inneren Ueberzug; das Wasser eines durch diese Röhren gespeisten Dampfkessels hatte sich an Blei bis auf 0.98 pCt. angereichert.

Verfasser empfiehlt daher das Zink und Blei für gedachte Zwecke durch Eisen zu ersetzen. Gabriel.

Organische Substanz im Wasser von C. T. Kingzett (*Chem. News 41, 254*). Der Verfasser ist der Ansicht, dass bis jetzt weder Biologen noch Chemiker mit Sicherheit die Frage beantworten können,

ob ein Wasser gesundheitschädlich oder ohne Gefahr trinkbar sei, soweit es sich um den Gehalt an organischen Stoffen oder organisirten Wesen handle. Die Menge der „organischen Substanz" zumal sei kein sicherer Massstab für die Beurtheilung eines Trinkwassers, weil sehr wohl ein Wasser, welches nur geringe Mengen faulender Stoffe enthalte, weit gefährlicher sein könne als ein anderes, dessen Wirkung auf Permanganat erheblich grösser sei, in dem Fäulniss aber nicht mehr stattfinde. Nicht einmal der, während des Fortschreitens der Fäulniss beobachteten Zunahme der Wirkung auf Permanganat sei ein grosser Werth beizumessen, da entgegen den Resultaten von Tiemann und Preusse (diese *Berichte XII, 1906*) die Oxydirbarkeit einer Lösung von thierischen Stoffen während der Fäulniss unter Umständen sogar abnehme, wenigstens wenn der Versuch hinreichend lange ausgedehnt werde. Mylius.

Bemerkungen zu Dr. Tidys Abhandlung über Flusswasser von R. Waring ton (*Chem. News 41, 265*). Der Verfasser wendet sich gegen die Ansicht von Tidy, dass der Sauerstoff der Luft reinigend auf Flusswasser wirke, da es doch feststehe, dass nicht der Sauerstoff, sondern niedere Organismen die organischen Reste in unorganische Verbindungen umwandeln und bezweifelt, dass Fische einen Einfluss auf die Verbesserung des Wassers haben könnten. Die durch Tidy constatirte Thatsache, dass Flusswasser im Winter mehr mineralische Stoffe (ausser Chlornatrium) enthält, als im Sommer glaubt er dadurch verursacht, dass im Sommer die im Wasser lebenden Pflanzen den Kohlensäuregehalt verringern und dadurch dem gelösten kohlensauren Kalk das Lösungsmittel entziehen. Bei Zimmeraquarien kann man einen derartigen ursächlichen Zusammenhang zwischen dem Härtegrad eines Wassers und der den Jahresperioden entsprechend wechselnden Lebhaftigkeit der Wasservegetation sehr leicht beobachten (*Roy. soc. 1868, 189*). Ebenso wie die Kohlensäure müssten sich in Folge der Vegetation auch die als Pflanzennahrungsmittel dienenden Nitrate, Sulfate u. s. w. verringern. Mylius.

Untersuchungen über die Mengenverhältnisse der Kohlensäure in der Luft von J. Reiset (*Compt. rend. 90, 1144*). In einem genau beschriebenen und durch Zeichnung erläuterten Apparat, der eine sehr vollständige Absorption der Kohlensäure gestattete, wurde zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten eine grosse Reihe von Bestimmungen des Kohlensäuregehalts der Luft ausgeführt und im Mittel 29.78 Kohlensäure (auf 0^0 und 760 mm Brom reducirt) auf 100000 Volume Luft gefunden. Der Durchschnittsgehalt beträgt des Tags 28.91, des Nachts 30.84 und wird etwas grösser bei nebligem Wetter (das Maximum 34.15, wurde während eines intensiven Nebels gefunden). Pinner.

Nachweis und Bestimmung der schweren Mineral- und fetten Oele sowie des Harzes in käuflichen Oelen von A. Remont (*Bull. soc. chim. XXXIII, 401—466, 525—532*). Die zum Wagen- oder Maschinenschmieren, zum Einschmalzen der Wolle, zum Lederzurichten u. s. w. gebräuchlichen Oele enthalten: 1) Mineralöle, d. h. entweder russische, natürliche, schwere Oele, oder Destillationsprodukte des Petroleums resp. der Bogheadkohle (gesättigte Kohlenwasserstoffe). 2) Harzöle; sie sind die letzten Antheile, welche bei Destillation terpentinölfreier Harze mit Kalk übergehen und gehören in die Benzol- oder Terpenreihe; 3) fette Oele, dem Thier- und Pflanzenreich entstammend (Schmalz, Olivenöl u. s. w.); 4) Harz und Colophonium (von Tanne oder Ceder); daneben finden sich zuweilen 5) Fettsäuren. Diese Componenten zerfallen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Alkali in 2 Gruppen:

1) Nichtverseifbare Bestandtheile sind: A. die schweren Oele, welche die Dichte 0.85—0.92 besitzen, hauptsächlich zwischen 300—360° und darüber sieden, gelb und geruchlos sind, die Polarisationsebene des Lichtes nicht drehen, sich wenig in Alkohol lösen und durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure geschwärzt werden. B. Die Harzöle enthalten neben Kohlenwasserstoffen kleine Mengen von Phenolen, sind also nicht völlig alkaliunlöslich; von 0.960—0.991 Dichte, bräunlich gelber Farbe und charakteristischem Geruch. Sie sieden von 250 bis über 360°, drehen polarisirtes Licht meist nach rechts, lösen sich in Alkohol etwas besser als die Mineralöle, geben mit Salpetersäure alkohollösliches, festes Produkt, mit Zinnchlorid Violettfärbung und verhalten sich gegen Schwefelsäure wie Mineralöle.

2) Verseifbare Bestandtheile. A. Fettsäuren, besonders Oelsäure, deren Dichte 0.900—0.905 beträgt, geben stechende Dämpfe, mischen sich mit Alkohol in jedem Verhältniss, und lösen sich in Laugen, sowie in Alkalicarbonaten, Borax und Natriumsilicat. B. Fette Oele; Dichte 0.91 — 0.945. Sie sind wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol löslich, drehen ebensowenig wie die Fettsäuren polarisirtes Licht, werden von Alkalien erst beim Kochen (vortheilhaft unter Alkoholzusatz) gelöst; die entstandene Seife wird durch Alkaliüberschuss fast völlig, durch Kochsalz vollständig gefällt. C. Harz (Colophonium); Dichte 1.070, giebt riechende Dämpfe, löst sich wenig in Alkohol, besser in ätherischen Lösungsmitteln, auch in Alkalicarbonaten und warmer Boraxlösung, dreht nach rechts ($\alpha_d = +15°$). Die Harzseifenlösung wird durch Soda zu ca. $\frac{4}{5}$, durch Kochsalz noch besser, aber nicht völlig ausgefällt.

Hieraus ergiebt sich folgender Gang einer qualitativen Analyse: nach Prüfung des specifischen Gewichts und des Verhaltens gegen Hitze wird das Oel in reinem Schwefelkohlenstoff

gelöst, wobei, falls es mit Alkali versetzt war und Fettsäuren enthielt, Seife zurückbleibt. 1 ccm des Rückstandes aus der Schwefelkohlenlösung wird mit 4 ccm Alkohol (85°) übergossen: eintretende Lösung deutet auf reine oder gemischte Fettsäuren; auf Zusatz von weiteren 50 ccm Alkohol bleibt sie entweder: a. völlig oder beinahe klar (Trübung durch etwas Salzsäure verschwindend); dann liegt reine oder mit Harz vermischte Oelsäure vor; im letzteren Falle ist die Dichte über 0.905; (Prüfung im Polarimeter). b. bleibende Trübung, es setzen sich nach und nach Tröpfchen ab: schwere Mineralöle, Harz oder fette Oele (bis zu 2—3 pCt. abwärts erkennbar). Wenn sich das Oel, wie es oft geschieht, nicht in 4 Theilen Alkohol löst, so wird es zu 20 g mit 15 ccm Natronlauge (30° B.) und 10 ccm Alkohol auf 100—110° erhitzt, Alkohol und auch der grösste Theil des Wassers verjagt, darnach mit 150 ccm Wasser versetzt und ½ Stunde gekocht; es können 3 Fälle eintreten:

1) Emulsion (Mineral- oder Harzöl); die geklärte, wässerige Schicht giebt auf Säurezusatz: a. keine oder schwache Trübung: reines Mineralöl; b. Fällung von Tröpfchen: Harzöl (Nachweis durch Polarisation und specifisches Gewicht). Bei der Fraktionirung beider Oele geht zuerst Harz-, dann Mineralöl über, so dass das specifische Gewicht der Fraktionen abnimmt.

2) Seifenbrei; wird in Wasser gelöst, mit Säure versetzt, wodurch sich eine an die Oberfläche steigende, bald erstarrende Oelschicht abscheidet: davon wird 1 Theil zunächst mit 4 Theilen, dann mit mehr Alkohol (83°) behandelt: klare Lösung deutet auf reine oder seltener mit Harz vermischte Fettsäuren (Bestimmung des specifischen Gewichts); Trübung, die auf Zusatz von 1 g Salzsäure bestehen bleibt, sich zu Tröpfchen verdichtet, giebt Harz- oder Mineralöl an. (Flocken vom Schmelzpunkt 73° sind Arachinsäure.)

3) Compacter Teig; löst sich in Wasser, wobei Mineral- und Harzöl restiren; die klare Lösung wird mit Kochsalzlösung übersättigt, Seife fällt aus und wird abfiltrirt: a. das Filtrat ist schwach gefärbt, trübt sich wenig auf Säurezusatz und riecht alsdann nach Fettkörpern: neutrales, nicht verseifbares Oel; b. das Filtrat ist stark gefärbt, giebt mit Säure flockige Fällung und riecht nach Harz: harzhaltiges Gemenge.

Quantitative Analyse. Nach Abscheidung der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Partie werden 15 g des nach dem Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung hinterbleibenden Oels mit 15 ccm Natronlauge von 36° B. und 15 ccm Alkohol (90—95°) ½ Stunde unter Umschütteln behandelt: das unverseifbare Oel wird abgehoben und nach Abwaschen und Trocknen gewogen. Die alkalische Lösung (incl. Waschwässer) giebt, von Alkohol befreit und mit Kochsalzlösung versetzt, eine Fällung (A) von Seife und letzten Spuren nicht verseifbarer

Substanzen; man filtrirt, scheidet aus dem Filtrat durch Säurezusatz das Harz ab, trocknet und wägt es; A. wird mit Salzlösung abgewaschen, abgepresst und durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, so lange sich selbiger färbt, von den letzten Spuren nicht verseifbarer Substanz befreit, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt und gewogen wird; sie kann aus Harz- und Mineralöl bestehen, deren quantitative Scheidung noch nicht ermöglicht wurde. Ebensowenig lassen sich Fettsäuren und Harz — ihre Natronsalze blieben bei der Extraction mit Schwefelkohlenstoff zurück — vollständig trennen; Verfasser findet es noch am besten, sie durch Chlorbarium in die Barytsalze zu verwandeln, diese mit siedendem Alkohol (85°; im Ganzen 125 ccm) zu behandeln, wobei hauptsächlich die Harzseife, weniger das ölsaure Barium gelöst wird; aus den Seifen scheidet man durch Säurezusatz Harz resp. Oelsäure ab, trocknet und wägt sie. Gabriel.

Ueber die im Aluminium und Magnesium eingeschlossenen Gase von Dumas (*Compt. rend. 90, 1027—1029*). Wenn man Aluminium im luftleeren Raume bis zur Schmelztemperatur des Kupfers oder Silbers erhitzt, so entlässt es eine seinem Volum etwa gleichkommende Raummenge von Gasen, die in dem Metall eingeschlossen waren. 200 g Aluminium = 80 ccm lieferten 89.5 ccm Gas, bestehend aus 88 ccm Wasserstoff und 1.5 ccm Kohlensäure. Ebenso entlässt Magnesium, im Vacuum bis fast zur Weissgluth erhitzt, Gas und zwar etwa sein 1½ faches Volumen. 20 g = 11.5 ccm Magnesium lieferten 12.3 ccm Wasserstoff und 4.1 ccm Kohlenoxyd, 40 g Magnesium lieferten 31.5 ccm Gas, bestehend aus 28.1 ccm Wasserstoff, 1.9 ccm Kohlenoxyd und 1.5 ccm Kohlensäure. Das Magnesium verflüchtigt sich hierbei und verdichtet sich im Hals der Retorte in stark glänzenden, silberweissen Krystallen, welche nach den Messungen von Descloizeaux (*Compt. rend. 90, 1101*) hexagonale Prismen mit wenig ausgebildeter Basis bilden. Pinner.

Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung einiger Explosivstoffe im geschlossenen Gefässe und über die Zusammensetzung der entstandenen Gase von Sarrau und Vieille (*Compt. rend. 90, 1058—1060, 1112*). Schiessbaumwolle liefert bei der Zersetzung im geschlossenen Gefäss Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser und zwar nimmt die Menge des Kohlenoxyds ab und die der Kohlensäure zu bei zunehmendem Druck. Die untersuchte Schiessbaumwolle hatte die Zusammensetzung

$$3\,C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_8(NO_2)_2O_5$$

und bei dem höchsten Druck, d. h. beim Gebrauch derselben als Sprengmittel würde die Zersetzung erfolgen im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{24}H_{29}N_{11}O_{42} = 12CO + 12CO_2 + 17H + 11N + 6H_2O.$$

Das Kohlenoxyd und der Wasserstoff verschwinden, wenn die Schiessbaumwolle mit Salpeter oder mit Ammoniumnitrat vermengt zur Explosion gebracht wird und wenn der Druck gross genug ist. Nitroglycerin liefert bei der Explosion Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, gewöhnliches Minenpulver, aus 62 Salpeter, 20 Schwefel und 18 Kohle bestehend, liefert Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff und Grubengas. Dagegen liefern dieselben Explosivstoffe, wenn sie bei Atmosphärendruck abbrennen, reichliche Mengen von Stickoxyd und viel grössere Mengen von Kohlenoxyd. Pinner.

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Wein von Reynaud (*Compt. rend. 90, 1077—1079*). Die Glycerinbestimmung nach der gebräuchlichen Methode giebt bei reinen Weinen exakte Resultate, nicht aber bei gegypsten Weinen, bei welchen das mit Aetherweingeist extrahirte Glycerin beträchtliche Mengen von Kaliumcarbonat und Extraktivstoffen (bis 50 pCt.) enthält. Wie Verfasser gefunden hat, besitzt das Glycerin, und zwar auch die ätherweingeistige Lösung desselben, die Fähigkeit Kaliumcarbonat und in Folge dessen auch Extraktivstoffe aufzulösen und da in gegypstem Wein 4—5 g Kaliumsulfat pro Liter enthalten sind, muss das stark alkalische Extrakt neben dem Glycerin auch reichliche Mengen von Verunreinigungen an den Aetherweingeist abgeben. Verfasser bestimmt daher das Glycerin in der Weise, dass er den auf $\frac{1}{5}$ eingedampften Wein mit Kieselflusssäure und dann mit Alkohol versetzt, zum Filtrat Barytwasser in geringem Ueberschuss setzt, im Vacuum auf Quarzsand verdampft und den Rückstand mit Aetherweingeist auszieht. Oder er verdampft 10 ccm mit Alkali neutralisirten Wein, trocknet im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur und erhitzt den gewogenen Rückstand einige Zeit im Vacuum auf 180°, wodurch das Glycerin abdestillirt wird, und wägt wieder. Pinner.

Methode zur proximativen Analyse von Pflanzen von Henry B. Parsons (*Chem. News 41, 256 u. 267*). Der Verfasser giebt, indem er sich hauptsächlich an die amerikanischen Chemiker wendet, einen Gang für die Untersuchung von Pflanzentheilen, welcher, seiner eigenen Angabe gemäss, wesentlich Neues nicht enthält, sondern in gedrängter Kürze die von Rochleder, Wittstein, Dragendorff und Anderen in dieser Beziehung gegebenen Anleitungen zusammenfasst. Myllus.

Schwefelwasserstoffapparat von A. Percy Smith (*Chem. News 41, 243*). Es wird eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche empfohlen, in deren einem Tubulus das Gasleitungsrohr, im zweiten ein Trichterrohr und im dritten ein auf den Boden der Flasche gehender Heber sich befindet. Das Gas wird durch heisse, verdünnte Schwefel-

säure entwickelt. Wenn der Apparat ausser Gebrauch gesetzt werden soll, so lässt man durch Schliessen des Gasleitungsrohrs den Heber anblasen und giesst während des Ablaufens der Säure Wasser durch das Trichterrohr, um nach und nach alle Säure vom Schwefeleisen abzuwaschen. Mylius.

---

336. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Alfred Nobel in Paris. Apparat zur Concentration von Schwefelsäure und andern ähnlichen Flüssigkeiten. (D. P. 10149 v. 15. Jan. 1880.) Der Apparat besteht aus Eisen. Die Anwendung dieses Metalles wird durch die Eigenschaft ermöglicht, von Dämpfen der Säure nicht angegriffen zu werden. Es ist ein Thurm aus gusseisernen Röhren hergestellt. In diesen Röhren ruhen auf Vorsprüngen Schalen aus Porcellan oder einem andern, säurefesten Material. Jede Schale hat eine Oeffnung, durch welche ein Glasstab auf die zunächst darunter liegende Schale reicht, so dass die oben in den Thurm kommende Säure aus einer Schale in die andere, ohne zu spritzen, fliessen kann. Wenn sämmtliche Schalen gefüllt sind, so wird der Thurm, der von Feuerzügen umgeben ist, geheizt. Die sich bildenden Säuredämpfe werden unten aus dem Rohrsystem abgezogen; unten fliesst auch die concentrirte Säure ab. Man kann den Betrieb continuirlich gestalten. Sogar nitrose Schwefelsäure kann darin concentrirt werden.

Hermann Unger in Leipzig. Neuerungen an dem Apparat zur Gewinnung von Soda mittelst Ammoniak und Kohlensäure. (D. P. 10392 v. 21. Dec. 1879.) Das zu calcinirende Natriumbicarbonat, welches immer noch Ammoniakverbindungen enthält, wird durch eine Schnecke einem System von Retorten zugeführt. Diese enthalten Schnecken, welche das Material aus den oberen in die unteren Retorten und schliesslich durch das Abfallsrohr in den Bereich einer anderen Schnecke schaffen, welche es nach aussen transportirt. Um beim Fortsaugen der Kohlensäure und des Ammoniaks Luftabschluss herzustellen, haben die Zuführungs- und die Abführungsschnecke das Gewinde nicht bis oben geführt, sondern besitzen hier Rührstifte. Dadurch wird, auch wenn die Schnecken nicht arbeiten, infolge der hier bleibenden Menge Bicarbonat, bezw. Monocarbonat, Luftabschluss erzielt. Die Oeffnung zum Entweichen der Gase ist an einer der Eintrittsöffnung für das Bicarbonat entgegengesetzten Stelle angebracht, damit aus den heissen Gasen und Dämpfen auf dem kalt eintretenden Bicarbonat keine Feuchtigkeit condensirt werde.

Th. Wastchouk und N. Glouchoff in Moskau. Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. (D. P. 10039 v. 2. December 1879.) Das wesentlich Neue der schon früher versuchten Methode, auf elektrolytischem Wege aus einer Kochsalzlösung Aetznatron zu gewinnen, besteht darin, dass eine Vorrichtung zum Ausscheiden der die Polarisation der Elektroden begünstigenden Gase angebracht ist. Sauerstoff und Wasserstoff werden in Gasbatterien geleitet, welche einer neuen Elektrolyse dienen können.

Eustace Carey, Holbrook Gaskell und Ferd. Hurter in Widnes. Reinigung von Alkalilösungen. (Engl. P. 2939 v. 18. Juli 1879.) Die Erfinder entfernen die Ferrocyanverbindungen aus den Alkalilaugen, indem sie diese der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzen, oder indem sie Schwefel, Sulfide oder Hyposulfite hinzusetzen und die Lösung bis auf etwa 150° erwärmen. Zu diesem Zweck wird die Lösung continuirlich durch ein erwärmtes Schlangenrohrsystem gepresst. Bei Anwendung von Natriumthiosulfat findet z. B. die Reaktion statt:

$$5Na_2S_2O_3 + Na_4FeCy_6 = 6NaCyS + 2Na_2SO_3 + 2Na_2SO_4 + FeO,$$

bei Anwendung von Natriumpentasulfid:

$$6Na_2S_5 + 4Na_4FeCy_6 = 24NaCyS + 2Na_2S + 4FeS.$$

William Phillips Thompson in Tranmere, Chester. Fabrikation von Aluminium, Natrium und verwandten Metallen. (Engl. P. 2101 v. 27. März 1879.) Bei der Gewinnung dieser Metalle soll flüssiges Eisen allein, oder in Verbindung mit Wasserstoff oder Kohle als Reduktionsmittel dienen. Die Operation soll in einem dem Bessemer-Converter ähnlichen Apparat ausgeführt werden. Derselbe enthält zwei Abtheilungen. Nachdem in der einen das Eisen geschmolzen ist, wird es durch Drehen des Converters in die andere Abtheilung geschafft. Durch eine in diese mündende Röhre wird Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff eingelassen, durch eine andere Aluminiumchlorid oder -fluorid in geschmolzenem, oder vergastem Zustande. Wasserstoff und Eisenchlorid entweichen aus dem Converter, und Aluminium nebst Kohle soll zurückbleiben. Die Mischung von Eisen, Aluminium und Kohle wird dann in die andere Abtheilung geschafft, wo durch einen Luftstrom nur die Kohle verbrannt wird. Nach dem Zurückgiessen wird der Reduktionsprocess fortgesetzt. Wenn das Eisen fast aufgebraucht ist, wird Wasserstoff allein zur Reduktion benutzt. Man erhält so eine Eisen-Aluminiumlegirung.

Zur Darstellung von Natrium ist Wasserstoff nicht erforderlich. Eisen, mit viel Kohle vermischt, wird mit kaustischem Natron im Converter erhitzt, und das Natrium, das sich auf diese Weise bilden soll, wird abdestillirt. Wenn aller Kohlenstoff verbrannt ist, kann

das Eisen auf Bessemerstahl verarbeitet oder im Converter wieder carbonisirt werden. Da Eisen und Kalium eine Legirung bilden, so eignet sich dies Verfahren nicht gut zur Kaliumdarstellung.

Zur Gewinnung reinen Aluminiums wird erst Natrium in der beschriebenen Weise dargestellt und dann lässt man in den das Natrium enthaltenden Raum Aluminiumchlorid oder -fluorid eintreten, wobei Luftzutritt ausgeschlossen bleibt. Die Kammer ist mit einer Rührvorrichtung versehen und ist ebenso wie der Converter mit Thonerde oder einer Mischung von Kalk, Magnesia und Thonerde ausgefüttert. Der Erfinder will dies Verfahren auch auf die Darstellung von Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum anwenden.

Emil Andre in Coblenz. Verfahren zur Entphosphorung des Roheisens beim Hochofenbetriebe. (D. P. 9635, v. 14. März 1879.) Das direkt aus dem Hochofen entnommene Roheisen wird in offenen Gruben oder Kesseln entphosphort. Diese sind mit todtgebranntem Dolomit, dem als Bindemittel etwa 2 pCt. eines Breies von gebranntem Kalk und Schwefelsäure beigemengt sind, ausgekleidet und mit grossen Stücken von manganreichen Eisenoxyden ausgesetzt. Zugleich mit dem einströmenden Eisen lässt man gepulverten Braunstein in die Kessel treten, so dass dieser sich innig mit dem Eisen mischt. Die Menge desselben ist so bemessen, dass mit dem annähernd bekannten Gehalt an Phosphor, Silicium und Schwefel und unter Berücksichtigung der eigenen Nebenbestandtheile dreibasische Salze sich bilden können. Zweckmässig ist es, dem Braunstein noch Kalk, Dolomit oder Flussspath zuzusetzen.

Actien-Verein für Bergbau und Hüttenbetrieb „Gutehoffnungshütte“ in Oberhausen a. d. Ruhr. Verfahren zur Ausfütterung der Bessemerbirne mit Bauxit. (D. P. 9701, v. 17. März 1879.) Der zur Ausfütterung der Bessemerbirne dienende Bauxit wird geglüht, gemahlen und mit Bindemitteln wie Thon, gebranntem Kalk oder gebranntem Dolomit versetzt und in dieser Mischung als Masse oder in Form von Ziegeln verwendet.

Wilhelm Goebel in Hannover. Gasfeuerung für Retortenöfen. (D. P. 9367, v. 11. Februar 1879.) Der Generator ist nicht ein einziger Ofen, sondern besteht aus zwei zusammenhängenden Abtheilungen, einem Schachtofen zur Erzeugung von Kohlensäure und einem mit Cokes gefüllten Cylinder, in welchem die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt wird. Die Verbrennungsluft wird in Canälen, die in dem Gewölbe des Verbrennungsraumes sich befinden, vorgewärmt.

August Klönne in Dortmund. Verfahren zur Beseitigung von Theerverdickungen der Vorlage. (D. P. 9965 v. 16. December 1879.) Um bei der Gasbereitung die Bildung von Theerverdickungen in der Hydraulik zu vermeiden, leitet der Erfinder in

continuirlicher oder periodischer Weise geringe Mengen kalter oder heisser Rohphenole in die Vorlage, um die sich darin ansammelnden dicken Massen aufzulösen.

Will. Bell in Newyork. Gewinnung von Paraffin aus Torf, Cannelkohle, Schiefer u. dgl. (Engl. P. 3011 v. 24. Juli 1879.) Die genannten Stoffe werden mit Naphta oder Aether extrahirt.

Charles Thomas, William James Fuller und Sidney Abraham King in Bristol, England. Neuerungen in der Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen. (D. P. 9979 vom 30. September 1879.) Die Seifenlaugen werden eingedampft, bis sich der gröeste Theil der Salze ausscheidet. Die noch verbleibenden Alkalien resp. kohlensauren Alkalien werden dann durch Zusatz eines Ueberschusses von Stearinsäure, Oelsäure u. dergl. gebunden. Die Fettsäuren bilden eine sich oben abscheidende Schicht Seife, welche die bei dieser Behandlung sich noch abscheidenden Salzkrystalle einschliesst. Man hebt die Fettsäuren ab, lässt erkalten, filtrirt, reinigt die Lauge von Eiweiss u. dergl. und gewinnt das Glycerin durch Concentration und Destillation.

Victor Ritter von Ofenheim in Wien. Verbessertes Verfahren, rohes Erdwachs, Ozokerit, Ceresin natural, Paraffin, Petroleum, Stearin und andere Kohlenwasser- und Fettstoffe unter Anwendung von Thonerde, Eisen-, Manganoxyd- und Magnesiahydraten und Thonerde- und Magnesiasilicaten zu bleichen. (D. P. 9981 v. 24. October 1879; Zusatz-Patent zu No. 9291 v. 21. August 1879, vgl. diese Ber. XIII, 1043.) Ausser den im Haupt-Patentamt genannten Bleichmitteln können zum Bleichen von Erdwachs u. s. w. auch alle Arten von Thonerde- und Magnesiasilicaten verwendet werden.

Ernest Farrington in Paris. Behandlung von Asphalt zur Pflasterung. (D. P. 2560 v. 26. Juni 1879.) Der Asphalt soll nicht durch Hitze erweicht werden, sondern im gepulverten Zustande durch Imprägnirung von Schwefelkohlenstoff, Naphta, Benzin u. a. eine theilweise Lösung erleiden.

John Cowdery Martin in Richmond. Neuerungen an Mahlvorrichtungen bei Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 10209 v. 21. September 1879.) Um den giftigen Staub unschädlich zu machen, ist die Mahlvorrichtung mit einem Mantel umgeben. Ein Schaber kann durch eine sinnreiche Vorrichtung zeitweilig herabgelassen werden, um das gemahlene Material herauszulassen; derselbe hebt sich darauf automatisch wieder über das Niveau des Materials.

George J. Lewis in Philadelphia. Neuerungen in der Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 10061 v. 26. October 1879.) Die durch Sublimation von Bleiglanz erhaltenen Dämpfe werden durch

einen starken erhitzten Luftstrom oxydirt. Die durch Verbrennung des Schwefels resultirende Wärme gestattet eine Ersparniss an Heizmaterial.

J. S. Grawitz in Paris. Darstellung von Anilinschwarz. (Engl. P. 2958 v. 21. Juli 1879.) Als Beispiel wird angeführt: Zu einer erwärmten Mischung von 800 Gewichtstheilen Wasser, 150 Stärke, 50 Gummi, 70 Kaliumchlorid werde nach dem Erkalten hinzugesetzt 100 Gewichtstheile Anilin und 100 Salzsäure von 1 : 16 Volumgewicht und 100 Wasser, schliesslich frisch gefälltes Eisenhydroxyd aus 200 Theilen Eisenchlorid von 1.175 Volumgewicht.

Theilig und Claus in Crimmitschau, Sachsen. Neuerungen im Oxydationsverfahren beim Färben mit Anilinschwarz. (D. P. 9904 v. 8. November 1879.) Zur Oxydation des Anilins wird das mit Anilinsalz, Kaliumchlorat und Vanadiumchlorür dgl. imprägnirte Material in einem geeigneten Apparat zunächst einem heissen Luftstrom ausgesetzt. Nachdem ein gewisser Grad von Trockenheit in dem Material erreicht ist, wird neben der Luft auch Wasserdampf zugelassen. Zum Zweck der Neutralisirung der frei werdenden Säuren kann dem Luft- und Dampfstrome noch Ammoniakgas beigemischt werden.

Gesellschaft für Holzstoffbereitung in Grellingen bei Basel. Verfahren zum Bleichen von geschliffenem Holz. (D. P. 9922 v. 7. November 1879.) Das feuchte geschliffene Holz wird mit schwefligsaurem Gas behandelt.

J. C. Zimmermann und O. Holtzwich in Dresden. Apparat zur Bereitung von Oellack und Oelfirniss. (D. P. 9444 v. 15. Juli 1879.) Der Apparat zum Schmelzen von Harzen wird mittelst heisser Luft oder überhitzter Wasserdämpfe erwärmt, wodurch eine Ueberhitzung des Inhalts ausgeschlossen wird. Ein zweiter Apparat dient zur continuirlichen Herstellung von Firniss aus Leinöl. In demselben wird das Oel in dünner Schicht über Bleiflächen geleitet, während ein Strom heisser Luft, von unten aus dem Schmelzapparat in diesen Apparat tretend, dem Oele entgegenströmt.

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Gerbsäure in krystallnadelähnlicher Form. (D. P. 10076 v. 10. December 1879.) Die Tanninlösung wird so weit eingedickt, dass die erkaltete Masse sich brechen lässt. Die in einem Kessel erwärmte weiche Masse fliesst durch den Siebboden desselben und bildet beim Herabfallen von 5 m Höhe Fäden, die auf einen rotirenden Cylinder aufgewunden und nachher zerkleinert werden.

Simon Ullmo in Lyon. Beschleunigtes Gerbverfahren. (D. P. 9919 v. 12. September 1879) Die Häute werden mit einer

Gerbflüssigkeit behandelt, welche auf 100 kg der nassen Häute enthält: 30 kg Dividivi, 20 kg Eichenwurzelrinde (garouille), 30 kg Alaun, 15 kg gesäuertes Gerstenmehl, 1 kg schwefelsaures Kupferoxyd.

Alfred Cords und Aug. Deininger in Berlin. Verfahren, Kesselsteinbildung zu beseitigen, beziehungsweise zu verhindern. (D. P. 9185 v. 20. Juni 1879.) Die Erfinder setzen dem Speisewasser Eisenvitriol zu. Dadurch soll ein leicht entfernbarer Schlamm sich bilden. Auch schon inkrustirte Kessel werden durch Auskochen mit Eisenvitriollösung von dem Kesselstein befreit. (In lufthaltigem Speisewasser wird sich ein basisches Salz bilden und die freiwerdende Schwefelsäure kann, wenn mehr davon vorhanden ist, als zur Sättigung der Basen erforderlich ist, die Kesselwände angreifen.)

Karl Drechsler in Dresden. Pulveriges Schmiermaterial für Axen, Wellen etc. (D. P. 10375 v. 17. December 1879.) Mischung von Graphit mit Eiweiss oder Eigelb, welche trocken angewendet wird.

Karl Friedrich Hartmann in Wüstewaltersdorf. Verfahren zum Imprägniren von Geweben mit Cellulose. (D. P. 10080 v. 16. Januar 1880.) Fein zertheilte Pflanzenfaser wird mit Kartoffelmehl und Wasser angerührt. Diese Masse wird zum Kochen gebracht, und dient dann zum Imprägniren der Gewebe, indem dieselbe mittelst Walzen auf die Waare gepresst wird. Die imprägnirten Stoffe werden darauf allmälig getrocknet.

W. Kette in Jassen. Verfahren zur Abscheidung der Proteïnstoffe aus den Ablaufwässern der Kartoffelstärkefabrikation. (D. P. 10033 v. 29. October 1879.) Das Kartoffelfruchtwasser wird mit saurer Gummilösung gefällt. Diese wird durch Kochen stärkehaltiger Fabrikationsabgänge mit Schwefelsäure hergestellt und nöthigenfalls noch mit etwas Salzsäure versetzt. Die Fällung bildet ein gutes Viehfutter.

Ermengilde Charles Caratti und Marquis Adriano Francesco Ricolfi Doria Claparède in Genf, Schweiz. Verfahren nebst Apparat, um das Coagulum der Milch in ein trockenes Pulver zu verwandeln. (D. P. 9485 v. 10. October 1878.) Die Milch wird durch Weinstein, verdünnte Schwefelsäure oder dergl. coagulirt und auf einem Sieb ausgebreitet, durch welches die wässerigen Bestandtheile ablaufen können. Zu dem in Breiconsistenz gebrachten Coagulum fügt man zur Neutralisation des sauren Coagulationsmittels auf jedes Kilogramm der Breimasse 2 g kohlensaures Kali oder auch doppeltkohlensaures Natron und ausserdem zum Ersatz des abfiltrirten Milchzuckers $\frac{1}{10}$ kg pulverisirten Zucker hinzu, mengt zusammen, trocknet und pulverisirt.

Gotthold Kühnemann in Dresden. Neuerungen im Verfahren der Brotbearbeitung. (Zweites Zusatzpatent zu No. 4611 v. 15. März 1878. D. P. 10019 v. 4. Januar 1880.) Nach dem Verfahren des Verfassers (D. P. 4611 u. 7056; vgl. diese Ber. XII, 713 u. 2025) wird aus den Getreidesamen und der Kleie gewonnen:

1) Amylo-Dextrin, lösliches Eiweiss, Extractivstoffe und Salze (Getreidesaft);

2) pulverförmige Niederschläge, aus Stärkemehl und Eiweissstoffen bestehend.

Diese Stoffe werden zur Brotbereitung wieder gemischt, während die Hülsen zur Papierfabrikation Verwendung finden. In eine 10- bis 15procentige Lösung der unter 1) genannten Stoffe, wird das Pulver aus Stärkemehl und Eiweiss eingerührt. Darauf wird so viel Mehl zugesetzt, dass ein Teig entsteht, der dann noch mit Sauerteig oder Hefe und etwas Kochsalz versetzt wird.

E. Heinson Huch in Dresden. Verfahren zur Conservirung des Blutes von Schlachtvieh. (D. P. 10031 v. 21. October 1879.) Das frische Blut wird mit pulverisirtem ungelöschtem Kalk vermengt. Das Blut wird in eine gleichförmig gallertartige Masse verwandelt, die sich leicht von dem Kalkniederschlage abscheiden lässt und einen nahrhaften Futterstoff bildet.

Charles Ross in Teufelsbrück bei Altona. Apparat, um Flüssigkeiten, welche Gase enthalten, derart zu filtriren, dass die Gase während und nach der Filtration gebunden bleiben. (D. P. 9379 v. 16. September 1879.) Der ganze Filtrirapparat steht unter gleichmässigem und erforderlich starkem Druck desjenigen Gases, welches in der Flüssigkeit enthalten ist.

Ch. Hart Tiffen in Hove. Mittel gegen Zahnweh und Neuralgie. (Engl. P. 2923 v. 18. Juli 1879.) Alkoholisches Extrakt von Pyrethrumwurzel, gemischt mit Opiumtinctur, Campherspiritus und Wasser.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Juli 1880 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.



A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.